

СИНТЕЗ ГИДРОЗОЛЯ Re_2S_7 И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Е.А. Исаева, Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: egorov@tpu.ru

В системе рений-серы установлено существование следующих сульфидов – ReS_2 , Re_2S_5 , ReS_3 и Re_2S_7 . Из них наиболее устойчивыми являются Re_2S_7 и ReS_2 . В промышленности их используют в качестве катализаторов в процессах органического синтеза, где Re_2S_7 проявляет большую каталитическую активность, чем ReS_2 . Другой областью применения Re_2S_7 является медицина, где используются наночастицы Re_2S_7 , меченные гаммаизлучающими радионуклидами ($^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{188}Re , ^{186}Re) применяются для диагностики и терапии. Наночастицы Re_2S_7 являются рентгеноаморфными и хорошо адсорбируют другие атомы и молекулы, поэтому их используют в виде гидрозоля.

Синтез гидрозоля Re_2S_7 проводят в водных растворах, содержащих перренаты натрия, калия или аммония, при добавлении к ним таких сульфицирующих реагентов, как сероводород, сульфиды щелочных металлов или аммония, тиосульфат натрия или тиоацетамид. Синтез осуществляется в сильнокислой среде, при котором образуется значительное количество элементной серы, которая адсорбирует Re_2S_7 . Это снижает его выход, требует дополнительной нейтрализации раствора и его очистки от элементной серы. Мы предлагаем для получения гидрозоля Re_2S_7 использовать УФ-облучение водных растворов, содержащих тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) и перренат натрия (NaReO_4).

При УФ-облучении раствора, содержащего $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 , бесцветный раствор приобретает сначала желтый, а затем темно-коричневый цвет. Скорость окрашивания раствора зависит от концентрации солей и времени облучения. С использованием спектрофотометрии определено, что продукты фотохимической реакции поглощают при ~ 300 нм, $\lambda_{\text{макс}} \sim 415$ нм, $\lambda_{\text{макс}} \sim 480$ нм и $\lambda_{\text{макс}} \sim 610$ нм. С учетом литературных данных полосы поглощений, наблюдаемые в электронных спектрах, отнесены нами к светопоглощению тиоперренат-ионов.

Фотолиз данной смеси более 8 часов приводит к образованию в ней черно-коричневого осадка. Идентификацию полученного осадка проводили с использованием элементного анализа, методами ЭПР и РФЭС. Результаты количественного анализа показывают, что стехиометрическое соотношение между рением и серой в полученном осадке составляет 1:3.69 ($\text{Re}_2\text{S}_{7,38}$). Согласно данным ЭПР рений, входящий в состав осадка, имеет нечетную степень окисления. Спектры РФЭС осадка, полученного фотохимическим способом, сравнивали со спектрами Re_2S_7 , синтезированного по сульфидному и тиоацетамидному способам. Спектры РФЭС исследованных образцов одинаковы по своей структуре и близки по энергетическим параметрам.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что при УФ-облучении смеси водных растворов, содержащих $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и NaReO_4 , образуется Re_2S_7 .

Размеры и морфология полученного фотохимическим способом Re_2S_7 была изучена методами электронной спектроскопии и лазерной дифракции. Электронные микрофотографии и диаграммы распределения наночастиц Re_2S_7 показывают, что в начальный момент времени (от 1 до 5 мин) в растворе происходит формирование частиц, имеющих шаровидную форму и размеры от 20 до 100 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217.