

УДК 546.719:661.225.1:543.621:543.442.2:543.428.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГЕПТАСУЛЬФИДА РЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

© 2022 г. Н. Б. Егоров<sup>1</sup>, \*, Е. А. Исаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: egorov@tpu.ru

Поступила в редакцию 01.04.2022 г.

После доработки 18.06.2022 г.

Принята к публикации 21.06.2022 г.

Синтезированы образцы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  тиосульфатным, сульфидным и тиоацетамидным способами. Определено, что по составу они практически не отличаются. Состав установлен по данным химического анализа, ИК-спектроскопии и РФЭС. Согласно химическому анализу, образцы содержат избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Результаты ИК-спектроскопии показали, что полученные образцы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  содержат воду, гидросульфат-ионы, а также тиоперренат-ионы. Методом РФЭС установлено, что на поверхности  $\text{Re}_2\text{S}_7$  содержатся сульфид-ионы, дисульфид-ионы и сульфат-ионы. Также показано, что рений в полученных образцах имеет нечетную степень окисления. Обсуждены возможные причины различия в структурных моделях  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , предлагаемых в литературе.

**Ключевые слова:** гептасульфид рения, тиосульфат, сульфид, тиоацетамид

**DOI:** 10.31857/S0002337X22090044

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение состава и свойств гептасульфида рения ( $\text{Re}_2\text{S}_7$ ) представляет интерес из-за его применения в промышленности в качестве катализатора селективного гидрирования [1] и в медицине в качестве реагента для лимфосцинтиграфии [2]. Кроме этого,  $\text{Re}_2\text{S}_7$  является осаждаемой формой в гидрометаллургии и аналитической химии рения, где предъявляются высокие требования к степени осаждения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и его химической чистоте [3, 4].

Для получения  $\text{Re}_2\text{S}_7$  чаще всего используют взаимодействие растворенных в воде перренатов с сероводородом или тиосульфатом натрия [5, 6]. Для аналитических целей в качестве сульфидирующих реагентов используют сульфид натрия или тиоацетамид [4, 7]. Осаждение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  проводят в сильно кислотной среде. При этом параллельно с его образованием в растворе происходит разложение сульфидирующих реагентов с накоплением элементарной серы [8, 9] и различных ее кислородсодержащих соединений [10, 11], что в дальнейшем приводит к лишним затратам на очистку  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и усложняет технологический процесс его получения [12, 13].

Известно [14–16], что при разных способах и условиях приготовления  $\text{Re}_2\text{S}_7$  на его поверхности наблюдаются различия в химическом составе, что влияет на его физико-химические свойства.

Цель работы – сравнение состава  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного тиосульфатным, сульфидным или тиоацетамидным способами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $\text{NaReO}_4$  “ч. д. а.”,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  “ч. д. а.”,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  “ч. д. а.” и  $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$  (Sigma-Aldrich). Получение  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в солянокислой среде осуществляли тиосульфатным способом по методике, описанной в [17], сульфидным и тиоацетамидным способами – по методикам, описанным в [4].

После получения из всех образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  экстрагировали элементарную серу (S), пятикратно обрабатывая их толуолом (по 10 мл), при комнатной температуре. После экстракции толуол из образцов удаляли в вакууме.

Полученные образцы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  растворяли в аммиачном растворе пероксида водорода, удаляли избыток последнего при нагревании и анализировали на содержание рения и серы на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 (в каждом образце  $\text{Re}_2\text{S}_7$  не менее трех раз).

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона ( $\nu \sim 9.4$  ГГц) Spinscan X (ADANI) в интервале магнитных полей

**Таблица 1.** Результаты количественного соотношения между рением и серой в образцах  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученных различными способами

Способ получения $\text{Re}_2\text{S}_7$	Среднее значение $\Sigma\text{S}/\text{Re}$ в объеме $\text{Re}_2\text{S}_7$	Значение $\Sigma\text{S}/\text{Re}$ на поверхности $\text{Re}_2\text{S}_7$ (РФЭС)
Тиосульфатный	3.59	2.88
Сульфидный	3.86	2.50
Тиоацетамидный	3.74	3.18
Сероводородный [15]	3.80	3.85
Тиомочевинный [15]	3.00	2.83

от 50 до 550 мТл при амплитуде модуляции 0.3 мТл и мощности 0.3 мВт.

ИК-спектры отражения снимали на ИК-фурье-спектрометре Nicolet 6700 в диапазоне 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Образцы перетирали с бромидом калия.

Рентгенограммы записывали на дифрактометре D8 DISCOVER ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154056$  нм).

Размер и распределение частиц  $\text{Re}_2\text{S}_7$  определяли с помощью анализатора DelsaMax PRO.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) получали на фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Thermo Scientific K-Alpha Nexsa (рентгеновская трубка с анодом  $\text{AlK}_\alpha$  (1486.74 эВ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы  $\text{Re}_2\text{S}_7$  представляли собой порошки черного цвета, состоящие из частиц, размер которых варьируется в диапазоне от 100 до 140 нм со средней дисперсией не более 30%.

В табл. 1 представлены результаты количественного химического анализа полученных образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , которые сопоставлены с литературными данными. Видно, что в образцах содержит-

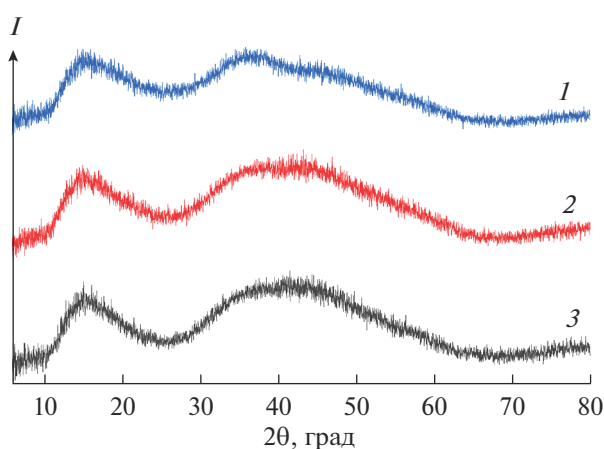
ся небольшой избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , что согласуется с ранее полученными результатами [8, 15, 16].

Известно, что соединения, содержащие ионы рения с нечетной степенью окисления ( $\text{Re}^{3+}$ ,  $\text{Re}^{5+}$ ,  $\text{Re}^{7+}$ ), не дают сигнала ЭПР, в отличие от соединений с ионами рения, имеющими четную степень окисления ( $\text{Re}^{2+}$ ,  $\text{Re}^{4+}$ ,  $\text{Re}^{6+}$ ) [18]. Наши результаты показали, что в полученных образцах  $\text{Re}_2\text{S}_7$  отсутствует сигнал ЭПР. Это свидетельствует о том, что рений, входящий в состав полученных образцов, имеет нечетную степень окисления.

На рис. 1 представлены дифрактограммы исследуемых образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , наличие широких полос указывает на то, что они рентгеноаморфны. Для всех образцов в области углов  $2\theta$  от  $30^\circ$  до  $65^\circ$  наблюдаются один широкий рефлекс и один более выраженный пик в диапазоне углов от  $10^\circ$  до  $25^\circ$ . Из такого ограниченного набора рефлексов пик в области малых углов, в силу своей интенсивности и четкости, был выбран для сравнения с дифракционными данными, приведенными в карточках ICDD 00-012-0659 и PDF 00-014-0526, которые содержат одинаковые сведения о межплоскостных расстояниях ( $d$ ) и параметрах элементарной ячейки  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

Сопоставление показало, что значения рефлексов исследуемых образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  не совпадают со справочными данными. В диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $25^\circ$  пик у образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , синтезированных тиосульфатным, сульфидным и тиоацетамидным способами, имеет значения 15.23, 15.17, 15.27 соответственно. В картотеке для пика в этой области приводится значение угла  $2\theta$ , равное  $17.30547^\circ$ .

Несмотря на неоднократные попытки синтезировать указанными способами  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , имеющий значение пика  $\sim 17^\circ$ , соответствующее картотеке, не удалось. При этом было замечено, что на положение пика на дифрактограммах влияют условия синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , такие как температура, наличие или отсутствие ультразвука при промывке и последовательность выполнения операций при пробоподготовке. В результате были получены дифрактограммы образцов при одинаковых условиях



**Рис. 1.** Дифрактограммы  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного тиосульфатным (1), сульфидным (2), тиоацетамидным способом (3).

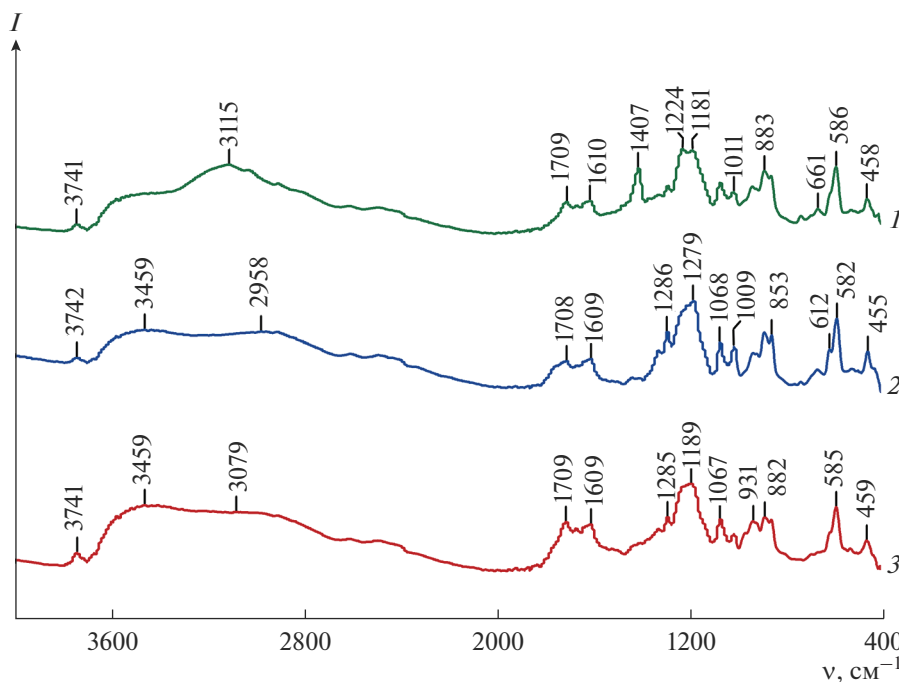


Рис. 2. ИК-спектры отражения–поглощения  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученного тиоацетамидным (1), сульфидным (2), тиосульфатным способом (3).

съемки, в которых значение пика в области малых углов варьировалось в диапазоне от  $15.0^\circ$  до  $15.6^\circ$ , при этом количество рефлексов всегда оставалось одинаковым.

В базе данных ICDD 00-012-0659 приведена ссылка на работу [19], из которой взяты значения  $d$  и интенсивности рефлексов для  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . В этой работе лишь уточнились структурные данные  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , которые были получены этими же авторами в более ранней работе [20]. В первой работе сообщается об условиях сероводородного синтеза  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и уточняется, что рентгенограмма порошка  $\text{Re}_2\text{S}_7$  была получена после его нагревания при температуре  $120^\circ\text{C}$  в атмосфере азота. Это было необходимо для улучшения получаемого изображения и обработки рентгенограммы. Таким образом, сведений, содержащихся в базе данных ICDD 00-012-0659, недостаточно для однозначной диагностики синтезированных образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ .

ИК-спектры поглощения образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  вследствие малой интенсивности и расплывчатости спектральных линий оказались малоинформативными, поэтому выявление различий в образцах осуществляли с использованием сравнения их ИК-спектров, полученных на приставке диффузного отражения (рис. 2).

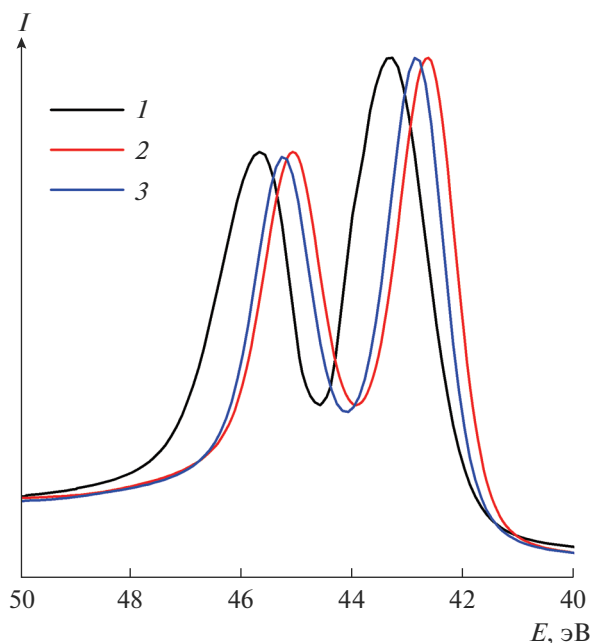
Анализ ИК-спектров показал, что в них присутствуют: сложная расщепленная система полос с максимумами в области  $1030\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ , раздвоенная полоса с максимумами  $\sim 855$  и  $880\text{ см}^{-1}$ , а так-

же полосы с максимумами  $\sim 585$ ,  $\sim 612$  и  $\sim 457\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных и деформационных колебаний  $\text{SO}$ -групп и  $\text{SO}_\text{H}$ -групп, принадлежащих гидросульфат-ионам ( $\text{HSO}_4^-$ ) [21, 22]. Кроме этих полос в ИК-спектре исследуемых образцов присутствуют пики в области  $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$  с максимумами  $\sim 910$  и  $\sim 930\text{ см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний  $\text{ReO}$ -групп, принадлежащих тиоперренат-ионам [23, 24].

Широкие полосы валентных колебаний  $\text{OH}$ -групп и наличие нескольких максимумов в области деформационных колебаний  $\text{OH}$ -групп имеются у всех образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ . Это свидетельствует о наличии неравноценных по прочности водородных связей молекул воды, входящих в состав образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$  и находящихся на их поверхности.

На рис. 3 и 4 представлены  $\text{Re}4f_{7/2}$ - и  $\text{S}2p_{3/2}$ -спектры, а в табл. 2 приведены значения максимумов в РФЭС образцов  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , полученных в данной работе и известных из литературы.

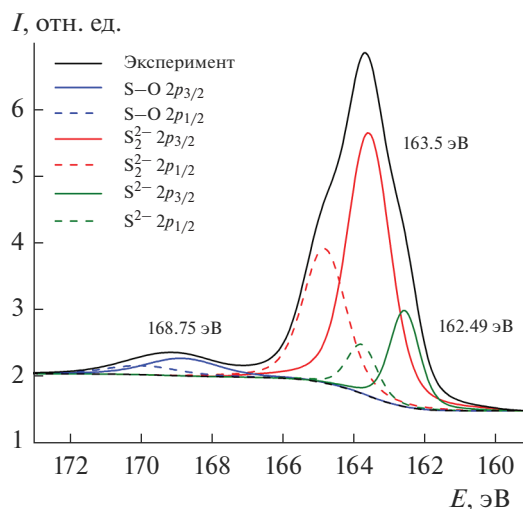
В  $\text{Re}4f$ -спектре каждого образца присутствуют два пика, которые относятся к спин-орбитальному дублету  $\text{Re}4f_{7/2}$  и  $\text{Re}4f_{5/2}$ , характерному для атомов рения (рис. 3). Положения максимумов  $\text{Re}4f_{7/2}$  образцов, синтезированных тиоацетамидным и сульфидным способами, различаются незначительно ( $\sim 0.21\text{ эВ}$ ). У образца, полученного тиосульфатным способом, максимумы смещены в область меньших энергий связи и относительно  $\text{Re}_2\text{S}_7$ ,



**Рис. 3.** Нормированные сглаженные  $Re4f_{7/2}$ -спектры  $Re_2S_7$ , полученного тиосульфатным (1), тиацетамидным (2), сульфидным способом (3).

синтезированного тиацетамидным способом, разница составляет  $\sim 0.45$  эВ.

В РФЭС величину энергии связи используют для определения степени окисления элементов. В справочных изданиях отсутствует значение энергии связи  $Re4f_{7/2}$  для  $Re_2S_7$  [25, 26]. Энергия связи  $Re4f_{7/2}$  в дисульфиде рения ( $ReS_2$ ), в котором рений имеет степень окисления  $4+$ , имеет значение  $41.5$  эВ [27]. Регистрация больших энергий связи  $Re4f_{7/2}$  в исследуемых образцах  $Re_2S_7$  указывает на то, что рений в них имеет большую степень окисления, чем  $4+$  [28]. Если считать, что различие в  $1$  эВ приводит к изменению степени окисления на одну единицу, то в исследуемых образцах  $Re_2S_7$  рений имеет степень окисления не ниже  $5+$ . При этом полученные данные указывают на то, что в ис-



**Рис. 4.** Сглаженный  $S2p$ -спектр  $Re_2S_7$ , полученного сульфидным способом.

следуемых образцах степень окисления рения не равна  $7+$ . Если бы рений находился в  $Re_2S_7$  в своей высшей степени окисления, то значения энергии связи  $Re4f_{7/2}$  соответствовали бы величине  $\sim 44.5$  эВ. Данное предположение согласуется с сопоставлением энергий связи  $Re4f_{7/2}$  для оксидов рения –  $ReO_2$  и  $Re_2O_7$ . Так, в [26] для  $ReO_2$  приводятся значения  $42.3$ ,  $43.2$  и  $43.6$  эВ, а для  $Re_2O_7$  –  $46.7$  и  $46.6$  эВ, что отличается не менее чем на  $3$  эВ и, соответственно, на  $3$  единицы степени окисления для рения в меньшей и высшей степенях окисления.

Сравнение энергий связи  $Re4f_{7/2}$  для образцов  $Re_2S_7$ , полученных в данной работе, с известными из литературе показало, что значение колеблется от  $42.4$  до  $43.5$  эВ [14–16]. На положение максимума  $Re4f_{7/2}$  влияет не только способ получения  $Re_2S_7$ , но и какой перренат (аммония, натрия или калия) был использован для его синтеза.

$S2p$ -спектры образцов  $Re_2S_7$  одинаковы по своей структуре и близки по энергетическим парамет-

**Таблица 2.** Результаты РФЭС образцов  $Re_2S_7$

Способ получения $Re_2S_7$	Рентгеноэлектронные данные, эВ				$S_2^{2-}/S^{2-}$
	$Re4f_{7/2}$	$S2p_{3/2}$			
		$S^{2-}$	$S_2^{2-}$	$SO_4^{2-}$	
Тиосульфатный	43.28	162.91	163.87	169.36	2.38
Сульфидный	42.62	162.49	163.50	168.75	3.91
Тиацетамидный	42.83	162.50	163.50	169.09	4.30
Сероводородный [15]	42.90	–	163.90	169.60	–
Тиомочевинный [15]	43.50	–	163.90	169.90	–

рам, поэтому на рис. 4 приведен  $S2p$ -спектр  $Re_2S_7$ , полученного сульфидным способом.

Количественные соотношения на поверхности образцов  $Re_2S_7$  между рением и серой определяли по отношению площадей уровней  $Re4f_{7/2,5/2}$  и  $S2p_{1/2,3/2}$  в РФЭС. Как видно из данных табл. 1, на поверхности исследуемых образцов регистрируется меньшее соотношение серы и рения, чем среднее соотношение серы и рения, найденное атомно-эмиссионным анализом. Снижение количества серы на поверхности образцов  $Re_2S_7$  может быть связано с частичным ее нахождением в виде  $HSO_4^-$ -ионов. Их наличие может быть результатом адсорбции поверхностью  $Re_2S_7$  при его синтезе, а также частичным окислением поверхностных атомов серы кислородом воздуха на стадиях пробоподготовки  $Re_2S_7$ .

Деконволюция спектров  $S2p$ -уровня атомов серы показала наличие в них трех максимумов (рис. 4). Данные полосы были отнесены нами к сульфид-ионам ( $S^{2-}$ ), дисульфид-ионам ( $S_2^{2-}$ ) и  $SO_4^{2-}$ -ионам (табл. 2).

Обнаружение  $SO_4^{2-}$ -ионов на поверхности образцов  $Re_2S_7$  в РФЭС соответствует данным ИК-спектроскопии, согласно которым в образцах присутствуют  $HSO_4^-$ -ионы. В то же время наличие у образцов  $Re_2S_7$  в ИК-спектрах колебаний  $ReO$ -групп не подтверждается данными РФЭС. Если бы эти группы присутствовали в образцах, то в их  $Re4f$ -спектрах регистрировались пики в области больших энергий связи [25, 26], что не наблюдается. Данный факт можно объяснить тем, что ИК-излучение имеет большую проникающую способность, чем рентгеновское излучение РФЭС, и поэтому позволяет регистрировать состав образца не только на его поверхности, но и в объеме. Поэтому полученные ИК-спектры отражения содержат также данные о поглощающих группах в образцах  $Re_2S_7$ . Присутствие в ИК-спектрах колебаний  $ReO$ -групп, которые были объяснены нами наличием в образцах тиоперренат-ионов, указывает на то, что при синтезе  $Re_2S_7$  в кислотной среде образующаяся элементарная  $S$  частично окклюдирует ренийсодержащие соединения, экранируя их, и тем самым препятствует полному протеканию реакции замещения атомов кислорода в тиоперренат-ионах на атомы серы.

В работе [29] авторы пришли к выводу, что  $Re_2S_7$  содержит как  $S^{2-}$ , так и  $S_2^{2-}$ -ионы. Однако в работах [30, 31] на основании совокупности данных анализов EXAFS и XANES было высказано предположение, что  $Re_2S_7$  можно описать структурой  $Re_2^{3.5}(S_2^{2-})_{3.5}$ , которая содержит исключительно  $S_2^{2-}$ -ионы. С этим не согласны авторы [32], которые

после изучения сульфидных соединений рения методами EXAFS и XANES предложили рассматривать соединения  $ReS_4$  и  $Re_2S_7$  как члены континуума структур  $ReS_{1.5-1}(S_2)_{1-1.5}$ , которые отличаются только соотношением  $S_2^{2-}/S^{2-}$ . При этом  $Re_2S_7$ , по их мнению, следует рассматривать как  $Re^V(S)_{1.5}(S_2)_1$ , т.е. как соединение с большим содержанием  $S^{2-}$ -ионов, чем  $S_2^{2-}$ . Однако найденные соотношения  $S_2^{2-}/S^{2-}$  у образцов  $Re_2S_7$ , синтезированных в данной работе, которые определяли по отношению их площадей уровня  $S2p_{3/2}$ , показывают, что  $S_2^{2-}$ -ионов на их поверхности содержится значительно больше, чем  $S^{2-}$  (табл. 2). Подобное соотношение между  $S_2^{2-}$ - и  $S^{2-}$ -ионами наблюдалось в работе [33].

Разница в структурных моделях  $Re_2S_7$ , предложенных в работах [29–32], может быть связана с тем, что образцы  $Re_2S_7$  для физических исследований были синтезированы различными химическими способами. Так, в работе [29]  $Re_2S_7$  был синтезирован сероводородным способом, в работе [30] – тиосульфатным способом, а в работе [32] способ синтеза не указан. Для определения структуры был использован  $Re_2S_7$ , приобретенный у компании Aldrich.

Наличие в структуре исследуемых образцов  $S_2^{2-}$ -ионов и образование элементарной  $S$  однозначно указывают на то, что при синтезе  $Re_2S_7$ , в котором используются химические восстановители ( $H_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $CH_3CSNH_2$ ) и растворимые перренаты в кислотной среде, протекают окислительно-восстановительные реакции. Поэтому степень окисления рения в процессе синтеза понижается и, как показали результаты ЭПР, имеет нечетное значение.

Для рения наиболее устойчивой нечетной степенью окисления ниже семи является степень окисления  $5+$ . О возможном понижении степени окисления у рения в процессе синтеза  $Re_2S_7$  указывает и тот факт, что в химической технологии рения для улучшения процесса осаждения  $Re_2S_7$  в раствор добавляют, помимо сульфидирующих соединений, реагенты-восстановители типа гидразина или гидроксилamina [3]. В связи с этим причину структурных различий  $Re_2S_7$  следует искать в окислительно-восстановительных свойствах соединений, участвующих в синтезе и условиях его проведения.

Также стоит отметить, что технеций, ближайший химический аналог рения, в соединении  $Tc_2S_7$ , полученном сульфидным или тиосульфатным способами в кислотной среде, имеет степень окисления  $4+$  [34–36].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Образцы рентгеноаморфного гептасульфида рения, полученного тиосульфатным, сульфидным и тиоацетамидным методами в солянокислой среде, содержат воду, избыток серы по сравнению со стехиометрическим составом и гидросульфат-ионы, а также тиоперенат-ионы, не полностью прореагировавшие с сульфидирующими реагентами.

Отсутствие сигнала ЭПР у синтезированных образцов и данные РФЭС позволяют утверждать, что рений в  $\text{Re}_2\text{S}_7$  имеет степень окисления 5+.

Причину структурных различий  $\text{Re}_2\text{S}_7$  следует искать в окислительно-восстановительных свойствах соединений, участвующих в синтезе, и условиях его проведения.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90217.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ряшенцева М.А.* Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений // *Успехи химии*. 1998. Т. 66. № 2. С. 175–196.
2. *Manuilov B.M., Ermakov A.V.* Preparation and Properties of Nanocolloidal Rhenium Sulfide Solution for Lymphoscintigraphic Methods of Micrometastase Examination // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2017. V. 53. № 8. P. 823–826. <https://doi.org/10.1134/S000368381708004X>
3. *Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М.* Металлургия рения. М.: Наука, 2007. 298 с.
4. *Борисова Л.В., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974. 319 с.
5. *Брауэр Г.* Руководство по неорганическому синтезу. Т 5. М.: Мир, 1985. 360 с.
6. *Антипкин Н.Р., Богородская М.А.* О кинетических характеристиках обменной реакции перрената с тиосульфатом // *Успехи в химии и химической технологии*. 2011. Т. 25. № 6. С. 105–110.
7. *Юденич Д.М.* К вопросу определения рения в растворах // *Тр. II Всесоюз. Совещ. по проблеме рения*. М.: Наука, 1964. С. 236–238.
8. *Роде Е.Я., Лебедев Б.А.* Физико-химическое изучение сульфидов рения // *Журн. неорган. химии*. 1961. Т. 6. № 5. С. 1198–1203.
9. *Билялова Г.А., Кузнеченкова Н.С., Богородская М.А.* Оптимизация синтеза и очистки золя  $\text{Re}_2\text{S}_7$  в качестве носителя для первого отечественного нанокolloида  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  // *Успехи в химии и химической технологии*. 2007. Т. 21. № 8. С. 9–13.
10. *Pawlak D.W., Parus J.L., Skwarek E., Janusz W.* A Study of Selected Properties of Rhenium Sulphide Dispersion // *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 2014. V. 50. № 1. P. 387–397.
11. *Пальчевская Т.А., Богуцкая Л.В., Белоусов В.М.* Влияние способа приготовления гептасульфида рения на каталитические свойства в гидрировании нитробензола и м-нитробензойной кислоты // *Укр. хим. журн.* 1989. Т. 55. № 3. С. 240–243.
12. *Чернов В.И., Медведева А.А., Синилкин И.Г., Зельчан Р.В., Брагина О.Д., Скуридин В.С.* Опыт разработки инновационных радиофармпрепаратов в Томском НИИ Онкологии // *Сибирский онкологический журн.* 2015. Приложение № 2. С. 45–47.
13. *Богородская М.А.* Радиометрический анализ рения при синтезе наночастиц // *Вестн. технологического ун-та*. 2020. Т. 23. № 8. С. 5–10.
14. *Ряшенцева М.А., Миначев Х.М.* Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983. 248 с.
15. *Нефедов В.И., Сергушин Н.П., Ряшенцева М.А.* Рентгеноэлектронное исследование катализаторов – сульфидов рения // *Докл. АН СССР*. 1973. Т. 213. № 3. С. 600–602.
16. *Ряшенцева М.А., Нефедов В.И.* Исследование сульфидов рения методом рентгеноэлектронной спектроскопии // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1973. № 7. С. 1642–1644.
17. *Бреусов О.Н., Лаврентьева В.Г.* Рений семисернистый // *Методы получения химических реактивов и препаратов*. М.: ИРЕА, 1967. С. 180–181.
18. *Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Кокшаров Ю.А., Бузник В.М.* Получение и свойства композиционных материалов на основе ренийсодержащих наночастиц и микрогранул политетрафторэтилена // *Перспективные материалы*. 2010. № 5. С. 24–30.
19. *Traore K., Brenet J.P.* Sur la structure cristalline de  $\text{Re}_2\text{S}_7$  // *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 1959. V. 82. № 7–9. P. 323.
20. *Traore K., Brenet J.P.* Preparation et quelques propriétés physicochimiques de l'heptasulfure de rhenium // *C. R. Acad. Sci.* 1959. V. 249. № 2. P. 280–282.
21. *Черняк А.С., Ясько Т.Н., Карнаухова В.К., Шенотко М.Л., Рожкова Е.А.* Синтез и изучение сульфатов цезия-тантала // *Журн. неорган. химии*. 1982. Т. 27. № 10. С. 2503–2509.
22. *Baran J., Pczyszyn M.M., Marchewka M.K., Ratajczak H.* Vibrational Studies of Different Modifications of the Sodium Hydrogen Sulphate Crystals // *Spectrosc Lett.* 1999. V. 32. № 1. P. 83–102. <https://doi.org/10.1080/00387019909349969>
23. *Müller A., Schmidt K.H., Ahlborn E.* Schwingungsspektrum und normalkoordinatenanalyse von  $\text{CrO}_3\text{Br}^-$  zur zuordnung der schwingungsspektren von molekülen und ionen des typs  $\text{MO}_3\text{X}^{n-}$  (M = Cr, Mn, Tc, Re; X = F, Cl, Br, S; n = 0.1) // *Spectrochim Acta. Part. A.* 1973. V. 29. P. 1773–1788. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(73\)80164-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(73)80164-3)
24. *Krebs B., Müller A., Beyer H.* Darstellung, Struktur und Eigenschaften von Alkali-monothioperrenaten // *Z. Anorg Allg. Chem.* 1968. V. 362. № 1–2. P. 44–50. <https://doi.org/10.1002/zaac.19683620108>
25. *Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1992. 261p.
26. *Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr.* NIST Standard Reference

- Database 20, Version 3.4 (web version), 2003. <http://srdata.nist.gov/xps/>
27. *Davis S.M.* Photoemission Studies of Rhenium Disulfide Oxidation: Altered Core-Level Structure and Reactivity of Defect Sites // *Catal. Lett.* 1989. V. 2. P. 1–8. <https://doi.org/10.1007/BF00765324>
28. *Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йохансон Г., Бергмарк Т., Карлсон С., Линдгрен И., Линдберг Б.* Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
29. *Muller A., Krickemeyer E., Bogge H., Ratajczak H., Armatage A.* A building Principle of Amorphous Chalcogenides of Transition Metals: The “Extrusion” of the Electron-Rich Cluster  $[\text{Re}_4\text{S}_2(\text{SO}_2)_4(\text{CN})_{10}]^{8-}$  from  $\alpha\text{-Re}_2\text{S}_7$  // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994. V. 106. № 7. P. 800–803. <https://doi.org/10.1002/anie.199407701>
30. *Hibble S.J., Walton R.I.* X-Ray Absorption Studies of Amorphous  $\text{Re}_2\text{S}_7$  // *Chem. Commun.* 1996. № 18. P. 2135–2136. <https://doi.org/10.1039/CC9960002135>
31. *Hibble S.J., Walton R.I., Feaviour M.R., Smith A.D.* Sulfur–Sulfur Bonding in the Amorphous Sulfides  $\text{WS}_3$ ,  $\text{WS}_5$ , and  $\text{Re}_2\text{S}_7$  from Sulfur K-edge EXAFS Studies // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999. № 16. P. 2877–2883. <https://doi.org/10.1039/A903918J>
32. *Schwarz D., Frenkel A., Nuzzo R., Rauchfuss T., Vairavamurthy A.* Electrosynthesis of  $\text{ReS}_4$ . XAS Analysis of  $\text{ReS}_2$ ,  $\text{Re}_2\text{S}_7$ , and  $\text{ReS}_4$  // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 1. P. 151–158. <https://doi.org/10.1021/cm034467v>
33. *Cai X., Kong L., Hu X., Peng X.* Recovery of  $\text{Re(VII)}$  from strongly Acidic Wastewater using Sulphide: Acceleration by UV Irradiation and the Underlying Mechanism // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 416. 126233. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126233>
34. *German K.E., Shiryayev A.A., Safonov A.V., Obruchnikova Y.A., Ilin V.A., Tregubova V.E.* Technetium Sulfide – Formation Kinetics, Structure and Particle Speciation // *Radiochim. Acta.* 2015. V. 103. № 3. P. 199–203. <https://doi.org/10.1515/ract-2014-2369>
35. *Герман К.Э., Обручникова Я.А., Сафонов А.В., Трегулова В.Е., Афанасьев А.В., Копытин А.В., Крыжовец О.С., Пуано Ф., Абхалимов Е.В., Ширяев А.А.* Кинетика образования осадков и физико-химические свойства сульфидов технеция-99 и рения по данным методов малоуглового рассеяния и ультрамикрочентрифугирования // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 11. С. 1500–1505.
36. *Lukens W.W., Bucher J.J., Shuh D.K., Edelstein N.M.* Evolution of Technetium Speciation in Reducing Grout // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 8064–8070. <https://doi.org/10.1021/es050155c>