ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2022, том 56, № 3, с. 251–252

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОХИМИЯ

УДК 546.719:661.225.1:544.526.1

ФОТОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕПТАСУЛЬФИДА РЕНИЯ

© 2022 г. Н. Б. Егоров[a], *, Е. А. Исаева[a]

[a] Томский политехнический университет, Томск, Россия

*E-mail: egorov@tpu.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.
После доработки 10.01.2022 г.
Принята к публикации 14.01.2022 г.

DOI: 10.31857/S0023119322030044

Синтез гептасульфида рения (Re_2S_7) представляет интерес из-за его применения в промышленности в качестве катализатора [1] и в медицине в качестве реагента для лимфосцинтиграфии [2]. Для получения Re_2S_7 используют взаимодействие водных растворов перренатов щелочных металлов и аммония с сероводородом или тиосульфатом натрия в солянокислой среде [3, 4].

Ранее нами показана возможность синтеза тиоперренатов при УФ-облучении смеси водных растворов, содержащих перренат натрия ($NaReO_4$) и тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$) [5]. Фотолиз данной смеси более 8 ч приводит к образованию в ней черно-коричневого осадка. Настоящая работа посвящена идентификации образующегося при фотолизе твердофазного соединения.

Для УФ-облучения раствора, содержащего 2.4×10^{-1} моль/л $Na_2S_2O_3$ и 6.0×10^{-3} моль/л $NaReO_4$, использовали эксимерную лампу KrCl ($\lambda_{max} = 222$ нм). Растворы облучали при комнатной температуре в течение 10 ч. Образующийся осадок выделяли из раствора центрифугированием и промывали дистиллированной водой, затем 5 моль/л соляной кислотой и далее дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Процедуру получения осадка повторяли до накопления количества, достаточного для проведения анализов.

В работе [5] показано, что параллельно с образованием тиоперренатов в растворе происходит накопление элементной серы. Поэтому после получения из осадка экстрагировали элементную серу (S), пятикратно обрабатывая его по 10 мл толуола, при комнатной температуре. После экстракции толуол из образца удаляли в вакууме.

В системе рений–сульфид известно два устойчивых сульфида рения – ReS_2 и Re_2S_7 [4]. Соединения, содержащие ионы рения с нечетной степенью окисления (Re^{3+}, Re^{5+}, Re^{7+}), не дают сигнала ЭПР, в отличие от соединений с ионами рения, имеющими четную степень окисления (Re^{2+}, Re^{4+}, Re^{6+}) [6].

Наши результаты показали, что в осадке, полученном при УФ-облучении смеси водных растворов $Na_2S_2O_3$ и $NaReO_4$ отсутствует сигнал ЭПР. Это свидетельствует, что рений, входящий в состав осадка, имеет нечетную степень окисления. Кроме этого, отсутствие сигнала ЭПР указывает на то, что при фотолизе водной смеси, содержащей $Na_2S_2O_3$ и $NaReO_4$, не образуются, такие, например, устойчивые парамагнитные частицы, как ион-радикалы $SO_2^{\dot{-}}$ или $SO_3^{\dot{-}}$, которые могут быть адсорбированы поверхностью образующегося осадка. Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона ($\nu \sim 9.4$ ГГц) Spinscan X (ADANI) в интервале магнитных полей от 50 до 550 мТ при амплитуде модуляции 0.3 мТ и мощностью 0.3 мВт.

Определение содержания рения и серы в полученном осадке проводили с использованием атомно-эмиссионного анализа. Пробу растворяли в аммиачном растворе пероксида водорода, удаляли избыток последнего при нагревании и анализировали содержание рения и серы на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300. Результаты количественного анализа показывают, что стехиометрическое соотношение между рением и серой в полученном осадке составляет 1 : 3.69 ($Re_2S_{7.38}$). Содержание небольшого избытка серы по сравнению со стехиометрическим составом характерно для Re_2S_7, полученного различными химическими способами, что отмечается в работах [7–9].

Для анализа состава осадка, полученного при фотолизе водной смеси, содержащей $Na_2S_2O_3$ и $NaReO_4$, использовали рентгенофотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Спектры РФЭС получали на фотоэлектронном спектрометре для химического анализа Thermo Scientific K-Alpha Nexsa (рентгеновская трубка с анодом AlKα

Таблица 1. Результаты РФЭС образцов Re_2S_7

Способ получения Re_2S_7	Рентгеноэлектронные данные, эВ			
	$Re4f_{7/2}$	$S2p_{3/2}$		
		S^{2-}	S_2^{2-}	SO_4^{2-}
Фотохимический	42.79	162.62	163.60	168.82
Сульфидный	42.62	162.49	163.50	168.75
Тиоацетамидный	42.83	162.50	163.50	169.09

(1486.74 эВ). Спектры РФЭС осадка, полученного фотохимическим способом, сравнивали со спектрами Re_2S_7, синтезированного по сульфидному и тиоацетамидному способам [4].

Спектры РФЭС исследованных образцов одинаковы по своей структуре и близки по энергетическим параметрам. В табл. 1 представлены значения максимумов $Re4f_{7/2}$ и $S2p_{3/2}$ осадка, полученного фотохимическим способом, и образцов Re_2S_7, полученных по известным методикам.

Деконволюция спектров S2p-уровня атомов серы показала наличие в них трех максимумов. Данные полосы были отнесены к сульфид-ионам (S^{2-}), дисульфид-ионам $\left(S_2^{2-}\right)$ и сульфат-ионам $\left(SO_4^{2-}\right)$. Обнаружение SO_4^{2-} на поверхности образцов Re_2S_7 согласуется с данными работ [8, 9].

Таким образом, полученные результаты с учетом известных данных позволяют утверждать, что при УФ-облучении смеси водных растворов, содержащих $Na_2S_2O_3$ и $NaReO_4$, образуется Re_2S_7.

В работе [5] показано, что при УФ-облучении водных растворов, содержащих $Na_2S_2O_3$ и $NaReO_4$, и происходит последовательное замещение атомов кислорода в ионах ReO_4^- на атомы серы с образованием тиоперренатов ReO_3S^-, $ReO_2S_2^-$, $ReOS_3^-$ и ReS_4^-.

Изучение сульфидных соединений рения ReS_4 и Re_2S_7 методами EXAFS и XANES показало, что они структурно очень похожи и предложено их рассматривать членами континуума структур $Re^V(S)_{1.5-1}(S_2)_{1-1.5}$ [10].

В связи с этим, наиболее вероятно, что образование Re_2S_7 в фотолите происходит по схеме:

$$2ReS_4^- \rightarrow Re_2S_7 + S^{2-}.$$

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ряшенцева М.А.* // Успехи химии. 1998. V. 67. № 2. С. 175.
2. *Manuilov B.M., Ermakov A.V.* // Applied Biochemistry and Microbiology. 2017. V. 53. № 8. P. 823.
3. *Venkatesan P.P., Shortkroff S., Zalutsky M.R., Sledge C.B.* // International J. Nuclear Medicine and Biology. 1990. V. 17. P. 357.
4. *Борисова Л.В., Ермаков А.Н.* Аналитическая химия рения. М.: Наука, 1974.
5. *Егоров Н.Б., Гусева Д.В., Исаева Е.А., Толкачёв О.С.* Фотохимический синтез тиоперренатов // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 78.
6. *Таратанов Н.А., Юрков Г.Ю., Кокшаров Ю.А., Бузник В.М.* // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 24.
7. *Роде Е.Я., Лебедев Б.А.* // Журн. неорганической химии. 1961. Т. 6. № 5. С. 1198.
8. *Нефедов В.И., Сергушин Н.П., Ряшенцева М.А.* // Доклады академии наук СССР. 1973. Т. 213. № 3. С. 600.
9. *Ряшенцева М.А., Нефедов В.И.* // Известия АН СССР. Серия химическая. 1973. № 7. С. 1642.
10. *Schwarz D., Frenkel A., Nuzzo R., Rauchfuss T., Vairavamurthy A.* // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 1. P. 151.