

П. А. Гуревич, Г. А. Билялова, М. А. Богородская

ОПТИМИЗАЦИЯ АНАЛИЗА РЕНИЯ В ТРЁХ ФАЗАХ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ Re_2S_7

Ключевые слова: наночастицы гептасульфида рения, гидрозоль гептасульфида рения.

По обменной реакции перрената с тиосульфатом синтезированы наночастицы Re_2S_7 со среднеобъёмным гидродинамическим диаметром 50 нм, среднечисленным – 35 нм и диаметром плотного ядра около 20 нм. Предложен метод быстрой остановки реакции, необходимый для определения её кинетических характеристик, при этом свежесоосажденная сера растворяется. Предложен спектрофотометрический метод определения количества рения, независимо от его химической формы. Получен новый тиолатный нитрозильный комплекс рения с коэффициентом экстинкции $0,82 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Key words: nanoparticles of rhenium heptasulfide, rhenium heptasulfide hydrosol.

The Re_2S_7 nanoparticles were synthesized by exchange reaction of perrhenate and hyposulfite. The hydrodynamic volume-average diameter of nanoparticles is 50 nm, number-average diameter is 35 nm, and diameter of micelle core is about 20 nm. For the determination of kinetic parameters the method of fast reaction stopping is proposed, fresh precipitated sulfur dissolving. The spectrophotometric method for rhenium quantity determination irrespective of its chemical form is proposed. The new nitrosyl-sulphide complex with extinction coefficient of $0,82 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ is obtained.

Обозначения и аббревиатуры

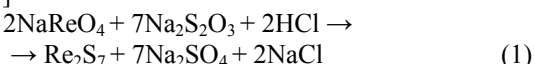
c – концентрация ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$);
 d – диаметр частиц (нм);
 D – оптическая плотность;
ДФ – дисперсная фаза (содержание рения в виде наночастиц Re_2S_7);
ПО – первичный осадок Re_2S_7 (содержание рения в осадке);
ДС – дисперсионная среда (содержания Re в водной фазе);
 λ – длина волны (нм);
 ε – молярный коэффициент экстинкции ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$);
ДРС – динамическое рассеяние света;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТЭМ – трансмиссионная электронная микроскопия.

Введение

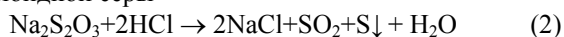
Уникальные физико-химические свойства наночастиц гептасульфида рения Re_2S_7 позволяют использовать их в качестве эффективного катализатора с большой удельной поверхностью [1, 2], а также (после осаждения на их поверхности радионуклида в нерастворимой химической форме, например, $^{99\text{m}}\text{TcO}_2$) в диагностических процедурах ядерной медицины, таких как непряная лимфосцинтиграфия или антраоперационная визуализация сторожевых лимфоузлов [3].

Поэтому исследование реакций, приводящих к образованию Re_2S_7 в коллоидной форме представляет не только научный, но и практический интерес.

Наночастицы Re_2S_7 с относительно хорошим выходом образуются в обменной реакции тиосульфата с перренатом в присутствии стабилизатора – амфифильного полиэлектролита, например, желатина [4,5]



Однако следует учитывать, что в кислой среде может происходить и побочная реакция разложения тиосульфата, которая приводит к получению частиц коллоидной серы



В процессе синтеза рений распределяется по фазам: а) дисперсная фаза (ДФ) – наночастицы Re_2S_7 ; б) первичный осадок (ПО) – более крупные частицы

Re_2S_7 ; в) дисперсионная среда (ДС) – остаточный перренат и промежуточные водорастворимые химические формы рения. Исследование кинетических и термодинамических характеристик реакций (1) и (2) может способствовать выбору оптимальных условий синтеза дисперсной фазы. Такое исследование предполагает возможность быстро останавливать химическую реакцию, наличие способов разделения указанных трёх фаз, содержащих рений, и аналитической методики определения рения в каждой фазе.

Так как химические формы рения в этих фазах различны (а в дисперсионной среде неопределённые) для удобства выполнения спектрофотометрического анализа целесообразно перевести рений в степень окисления +7. Это тем более оправданно, что эта степень окисления наиболее устойчива для рения, и большинство спектрофотометрических методов определения основано на исходной химической форме рения в виде перренат-иона ReO_4^- .

В работе [5] было показано, что ДФ обладала высокой коагуляционной устойчивостью, теряя ее лишь при нагревании в сильноокислых растворах. Поэтому коагуляцию в кислоте, казалось бы, можно использовать для отделения ДФ от раствора.

Целью настоящего исследования стал поиск метода быстрой остановки химической реакции, а также выбор спектрофотометрического метода определения рения. В ходе работы была решена задача оценки распределения частиц по размерам.

1. Экспериментальная часть

1.1. Приборы

1. Spectrograph Specord UV VIS (Carl Zeiss)
2. Photocor Complex (Фотокор)
3. Zeta Potential/Particle Sizer NicompTM 380 ZLS (Particle Sizing Systems USA)
4. Centrifuge 5415C (Eppendorf)
5. Transmission electron microscope TECNAI-12-3R (FEI Company)

1.2. Основные реактивы

1. Перренат натрия NaReO_4

2. Тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Для определения рения использовали спектрофотометрический метод. Пробы всех фаз подвергали жесткому окислению аммиачным раствором пероксида водорода или царской водкой, рений при этом окислялся до Re (+7). Поэтому исходной химической формой для анализа являлся рений в виде перрената или рениевой кислоты.

1.3. Приготовление проб для спектрофотометрии

Для определения количества рения в качестве исходной химической формы необходим ион ReO_4^- (перренат или рениевая кислота) в количестве не более 0,15 мг по Re [6]. Для этого пробу растворяют в аммиачном растворе пероксида водорода с образованием перрената аммония или в *Aqua Regia* (царской водке) с образованием рениевой кислоты. К пробе, содержащей рений (+7), добавляют 6,0 мл хлороводородной кислоты (разбавленной 1:1), 0,8 мл 2%-го раствора тиосульфата натрия и 0,4 мл 35%-го раствора хлорида олова(II). Все реагенты следует добавлять быстро при перемешивании [20]. Общий объем раствора после добавления всех реактивов равен 10 мл. Через 30 мин измеряют оптическую плотность при требуемой длине волны.

1.4. Растворение в аммиачном растворе пероксида водорода

К необходимому количеству золя (или известному количеству перрената натрия для приготовления контрольных проб) добавляют раствор 0,1 мл 30%-го пероксида водорода и раствор 0,2 мл 25%-го аммиака. Выдерживают в течение 1 ч. Раствор упаривают досуха на кипящей водяной бане до полного удаления следов пероксида. Добавляют 2,8 мл дистиллированной воды и реагенты для образования комплекса. Получается оранжевый раствор.

1.5. Растворение в *Aqua Regia*

Пробу (или раствор NaReO_4 с известной концентрацией для приготовления контрольных проб) подвергают мягкому упариванию досуха на кипящей водяной бане. К сухому остатку добавляют 0,5 мл *Aqua Regia* и растворяют сухой остаток в течение часа. Полученный раствор упаривать нельзя, так как рениевая кислота летуча. После выдержки добавляют 2,3 мл дистиллированной воды и реагенты для образования комплекса. Получается фиолетовый раствор.

3. Результаты и обсуждение

Первой задачей стал выбор метода быстрой остановки реакции (1) для того, чтобы сделать возможными последующие кинетические исследования. Экспериментально были применены следующие способы остановки реакции:

1) охлаждение на водяной бане с последующим отделением ПО и коагуляцией ДФ в кислой среде при нагревании;

2) удалением тиосульфата по реакции с йодом

$$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \quad (3)$$

с последующей коагуляцией ДФ в кислой среде при нагревании;

3) изменение среды нейтрализацией HCl водным раствором аммиака с коагуляцией ДФ в кислой среде при нагревании;

4) изменение среды нейтрализацией HCl водным раствором аммиака с коагуляцией ДФ при добавлении ацетона.

1-й способ оказался непригодным. Реакция (1) продолжалась даже на ледяной бане, а попытка вызвать коагуляцию добавлением концентрированной хлороводородной кислоты при нагревании вызывала ускорение этой реакции, что приводило к завышенным результатам по содержанию рения в ДФ.

2-й способ также не привел к успеху. Оказалось, что тетратионат (известный своей малой реакционной способностью) при добавлении хлороводородной кислоты и нагревании с целью коагуляции ДФ также вступал в реакцию с перренатом с образованием гептасульфида рения, что опять приводило к завышенным значениям содержания рения в ДФ.

3-й способ не подошел по той же причин – добавление хлороводородной кислоты не только вызывало коагуляцию ДФ, но и вновь запускало реакцию образования Re_2S_7 .

4-й способ позволил решить проблему коагуляции ДФ без изменения ее количественного состава. Кроме того, было показано, что при быстрой нейтрализации раствора (если время синтеза составляло 3-5 мин, а соотношение тиосульфат:перренат не превышало существенно стехиометрического для реакции (1)) коллоидная сера сразу растворялась и раствор становился визуальным прозрачным. В дальнейшем при оценке размера частиц это предположение подтвердилось.

Таким образом, в реакционной смеси две реакции (1) и (2) идут не параллельно, а напротив реакция (1) сопровождает реакцию (2), и реакции перрената происходит с серой *in statu nascendi* без выделения свободной серы. Коагулят ДФ легко отделяется от ДС трёхкратным центрифугированием с промыванием ацетоном осадка после каждого центрифугирования.

Предположение, что свежееосажденная из тиосульфата в кислом растворе сера растворяется при нейтрализации реакционной смеси водным раствором аммиака, проверили в холостом опыте. Смешали растворы тиосульфата и хлороводородной кислоты (в тех же концентрациях, что и при синтезе гидрозоль) и быстро нагрели на кипящей водяной бане. При появлении серы и помутнения раствора реакционную смесь нейтрализовали водным раствором аммиака. Раствор сразу становился прозрачным.

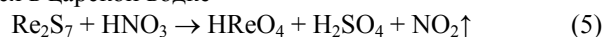
Следующей задачей стало окисление ренийсодержащих проб.

При растворении сульфида рения в аммиачном растворе пероксида водорода образуется раствор перрената аммония.



Упаривание раствора перрената аммония до сухого остатка позволяет выполнять обычные методики спектрофотометрического определения рения.

Сульфид рения достаточно быстро растворяется в царской водке



Однако полученный раствор упаривать нельзя, так как ренийевая кислота летуча.

После растворения образца, содержащего рений, в аммиачном растворе пероксида водорода, упаривания досуха и добавления всех остальных реагентов получались оранжевые комплексы восстановленного рения, которые визуально не отличались соединений, полученных из перрената по стандартной методике. Максимум поглощения наблюдался при длине волны 420 нм (рис. 1, спектр а). После окисления образца в *Aqua Regia* получались совершенно другие соединения красивого сиреневого цвета с максимумом поглощения при длине волны 530 нм (рис. 1, спектр b).

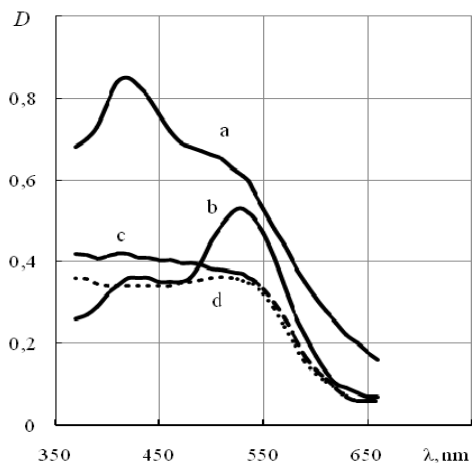
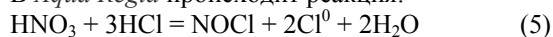


Рис. 1 - Спектры соединений восстановленного рения после обработки сухого образца NaReO_4 : а) аммиачным раствором пероксида водорода и упаривания; б) *Aqua Regia*; в) смесью воды и *Aqua Regia*; д) $\text{HNO}_3(\text{конц})$

В *Aqua Regia* происходит реакция:



Атомарный хлор и хлористый нитрозил – сильные окислители, но помимо этого нитрозил обладает способностью образовывать устойчивые в кислой среде нитрозильные комплексы с переходными металлами. Возможно, образование такого комплекса с максимумом поглощения 530 нм и наблюдалось.

Для проверки этой гипотезы провели 2 опыта:

1) к перренату натрия добавили 0,5 мл концентрированной азотной кислоты, после выдержки в течение 1 ч добавили 2,3 мл дистиллированной воды и обычный набор остальных реагентов (рис. 1, спектр с); 2) к перренату натрия добавили одновременно 0,5 мл царской водки и 2,3 мл дистиллированной воды и после 1 ч выдержки обычный набор остальных реагентов (рис. 1, спектр d). В обоих случаях исключалось образование нитрозила, получающиеся соединения имеют обычный оранжевый цвет, максимума 530 нм в спектре не наблюдается.

Таким образом, было показано, что при только при добавлении царской водки и достаточного времени выдержки получают сиреневые комплексы. Во всех остальных случаях получают визуально одинаковые оранжевые комплексы,

спектры которых тем не менее различны (рис. 1 а,с,д). В спектрах комплексов после обработки проб рения разбавленной царской водкой (рис. 1с) и разбавленной азотной кислотой (рис. 1 д) исчезают явно выраженные максимумы, но есть широкая полоса поглощения 350-550 нм, что соответствует литературным сведениям о пагубном влиянии азотной кислоты на комплексообразование [6].

Известно, что тиосульфатные комплексы рения быстро разлагаются [6]. Их окраска бледнеет, выпадает сера (рис. 2).

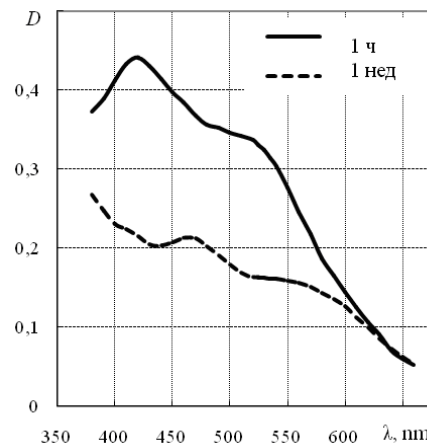


Рис. 2 - Старение комплексов восстановленного рения: после обработки проб аммиачным раствором пероксида водорода

Однако фиолетовые комплексы практически не подвергаются деградации со временем. Процесс старения тиосульфатных комплексов после растворения рения в *Aqua Regia* показан на рис. 3.

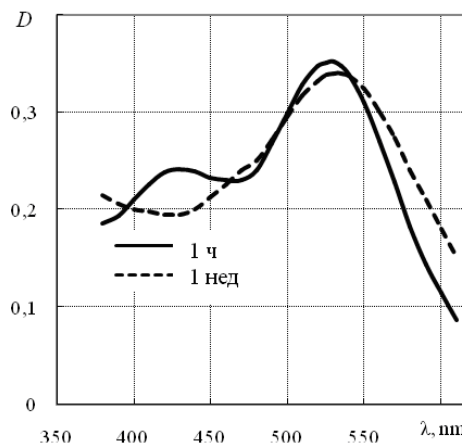


Рис. 3 - Старение комплексов восстановленного рения: после обработки проб *Aqua Regia*

Таким образом, был получен новый неизвестный нитрозильный комплекс рения, (возможно, похожий на известные из литературы тиолатные нитрозильные комплексы железа $\text{Na}_2[\text{Fe}_2(\mu\text{-S}_2\text{O}_3)_2(\text{NO})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [7]), который можно использовать для спектрофотометрического определения рения.

Однако молярный коэффициент экстинкции $\varepsilon = 0,82 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ этого соединения приблизительно в 2 раза меньше, чем у комплекса, полученного после окисления ренийсодержащих проб в

аммиачном растворе пероксида водорода ($1,60 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹).

Молярные коэффициенты экстинкции у проб, приготовленных из перрената натрия с обработкой и без обработки пероксидом, были одинаковыми – $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Поэтому для анализа был выбран пероксидный способ окисления проб до Re (+7). Закон Ламберта-Бугера-Бера выполняется в диапазон концентраций до 15 мг·л⁻¹.

Распределение частиц дисперсной фазы по размерам определяли двумя методами: динамическим рассеянием света (ДРС) и трансмиссионной электронной микроскопией (ТЭМ). Если при синтезе использовали избыток тиосульфата, или не нейтрализовали реакционную смесь сразу после окончания синтеза, распределение частиц по размерам (определено методом ДРС на приборе Photocor Complex) имело бимодальный характер (рис. 4).

Такое распределение обычно имеет место при наличии двух механизмов образования дисперсной фазы и/или разного состава ее частиц. Вероятно, второй пик (средний диаметр 500 нм) соответствует сере.

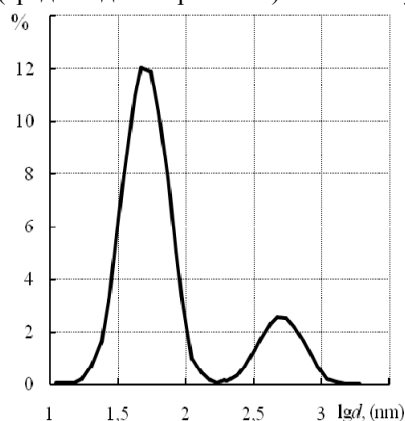


Рис. 4 - Массовое распределение частиц по размерам (соотношение тиосульфат:перренат = 4,5, время синтеза 5 мин)

Если же синтез проводили при стехиометрическом соотношении тиосульфат-перренат, реакционную смесь нейтрализовали сразу после синтеза, или

же отделяли более крупные частицы серы центрифугированием, получалось узкое распределение по размерам с максимумом около 50 нм (рис. 5).

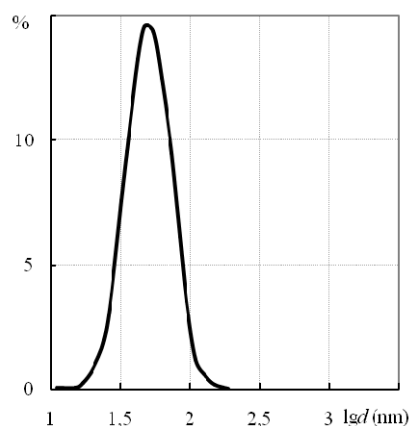


Рис. 5 - Массовое распределение частиц по размерам после отделения серы центрифугированием

Полидисперсность получалась невысокая – 75 % мас. частиц имели диаметр от 35 до 75 нм.

На приборе Zeta Potential/Particle Sizer NicompTM 380 ZLS был произведен анализ деионизованного гидрозоля Re₂S₇. Эффективный гидродинамический среднеобъемный диаметр оказался равным 55 нм, а среднечисленный – 35 нм (рис. 6).

Небольшое различие этих величин подтверждает узкое распределение по размерам.

Диаметр плотного ядра частиц, определённый методами СЭМ и ТЭМ, составляет около 10-20 нм (рис. 7). Вероятно, при измерении эффективного гидродинамического диаметра методом ДСР в размер частиц включались толщина двойного электрического слоя и длина незакрепленных остатков молекул желатина, создавая своеобразные «ореол» вокруг плотного ядра.

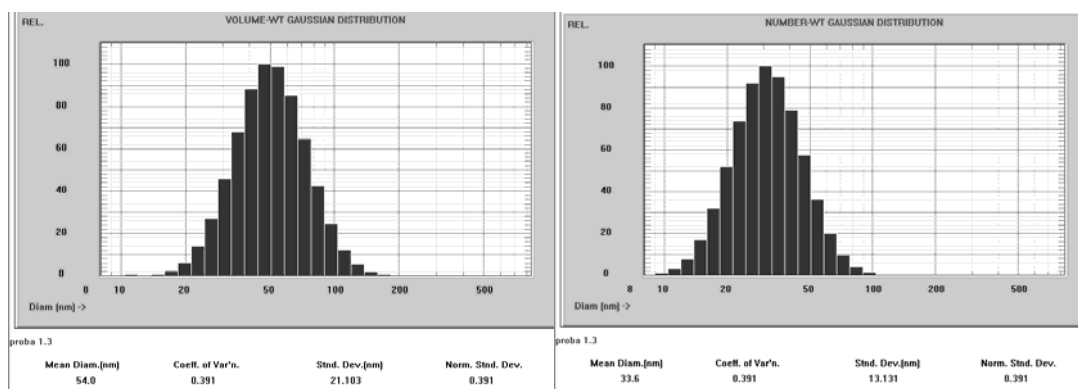


Рис. 6 - Распределение частиц по размерам: среднеобъемное (слева); среднечисленное (справа)

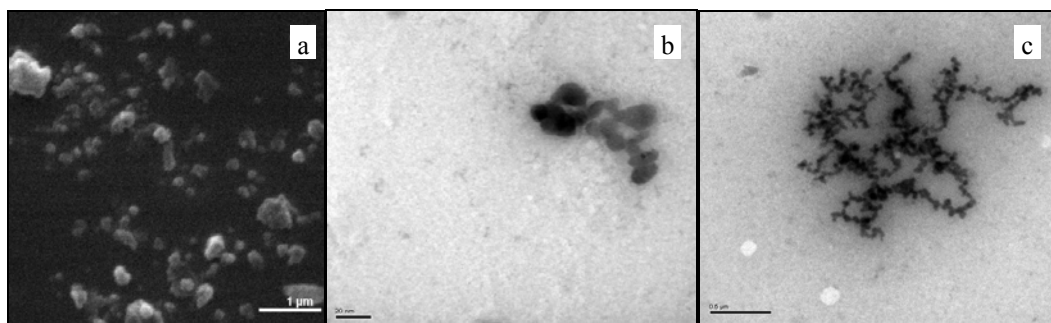


Рис. 7 - Электронные микрофотографии наночастиц Re_2S_7 : а) СЭМ; б, в) ТЭМ

3. Выводы

Показано, что при образовании Re_2S_7 по обменной реакции тиосульфата с перренатом в кислой среде реакция разложения тиосульфата не побочная, а является стадией основной реакции, т.е. реакции перрената происходит с серой *in statu nascendi*. Предложен способ быстрой остановки всех реакций, который заключается в нейтрализации реакционной смеси. Свободная сера при нейтрализации растворяется и не образует отдельной фазы. Предложен способ коагуляции ДФ, не приводящий к количественному изменению ее состава. Предложены два способа окисления и растворения дисперсной фазы: в аммиачном растворе пероксида водорода и в *Aqua Regia*. Показано, что после вскрытия ДФ пероксидом водорода образуется перренат аммония NaReO_4 , который и является исходной химической формой рения для анализа. После вскрытия ДФ *Aqua Regia* образуется рениевая кислота, а также продукт разложения *Aqua Regia* – хлористый нитрозил NOCl , который в дальнейшем участвует в комплексообразовании. Молярный коэффициент экстинкции тиосульфатного комплекса восстановленного рения $(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, тиолатного нитрозильного

комплекса – $\epsilon = 0,82 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эффективный среднеобъемный гидродинамический диаметр наночастиц Re_2S_7 $50 \pm 15 \text{ нм}$, диаметр плотного ядра (методы ТЭМ и СЭМ) приблизительно равен 20 нм .

Литература

1. В. И. Савельева, И. Д. Соколова, Б. В. Громов, М. А. Ряшенцева. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, 69, 151-154. (1972).
2. В. И. Савельева, Б. В. Громов, М. А. Ряшенцева. *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, 71, 148-151. (1972).
3. Н. С. Любарский, А. И. Шевела, М. Р. Колпаков, Р. С. Ханаев, В. В. Илмаев, В. А. Егоров. *Флеболимфография*, 17, 8-14. (2003).
4. Г. Реми. *Курс неорганической химии*. Т.2. Мир, Москва, 1966. 836 с.
5. Гуревич П. А., Билялова Г. А., Богородская М. А. *Вестник Казанского технологического университета*. 15, 14, 30-34 (2012)
6. Л. В. Борисова, А. Н. Ермаков. *Аналитическая химия рения*. Наука, Москва, 1974, 318с.
7. Руднева Т. Н. Синтез, исследование строения и НО-донорной активности нитрозильных комплексов железа с 2-меркаптоимидазолами: дис. канд. хим. наук: 02.00.04: защищена 28.05.07. – Черноголовка, 2007. – 130 с.

© П. А. Гуревич – д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ, petr_gurevich@mail.ru; Г. А. Билялова – асп. каф. химии высоких энергий и радиоэкологии Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева; М. А. Богородская – канд. хим. наук, доц. той же кафедры.