

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

О КИНЕТИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ Re_2S_7

Ключевые слова: наночастицы гептасульфида рения, гидрозо́ль гептасульфида рения.

Исследованы кинетические закономерности обменной реакции перрената с тиосульфатом в кислой среде при нагревании и побочной реакции разложения тиосульфата. Показано, что синтез наночастиц заканчивается в течение 2 мин. Энергии активации реакции образования Re_2S_7 76 кДж/моль, реакции разложения тиосульфата – 16 кДж/моль. Реакция образования Re_2S_7 имеет 1-й порядок по перренату и формальный порядок 1,35 по тиосульфату.

Keywords: nanoparticles of rhenium heptasulfide, rhenium heptasulfide hydrosol.

The kinetic characteristics of this reaction and side reaction of hyposulfite decomposition were obtained. It was found that formation of particles at a temperature of 100 °C finishes in 2 minutes. The activation energy is 76 kJ/mol and 16 kJ/mol of main and side reaction respectively. The reaction order was determined to be 1 and 1,35 with respect to perrhenate and hyposulfite respectively.

Обозначения и аббревиатуры

c – концентрация (М)

РТСХ – радиотонкослойная хроматография

R_f – отношение пути, пройденного веществом с растворителем, к пути, пройденному фронтом растворителя (в РТСХ)

ДФ – дисперсная фаза (наночастицы Re_2S_7)

ПО – первичный осадок Re_2S_7

ДС – дисперсионная среда (содержание рения)

v – скорость химической реакции ($\text{мМ} \cdot \text{мин}^{-1}$, $\text{мкМ} \cdot \text{мин}^{-1}$)

Y – доля рения в конкретной фазе (в частности, в дисперсной фазе, т.е. выход)

I – скорость счёта импульсов с^{-1}

T – температура (К)

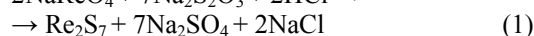
t – температура (°C)

Введение

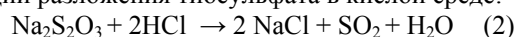
Наночастицы гептасульфида рения (Re_2S_7) благодаря сочетанию ценных физико-химических свойств можно использовать как в качестве эффективного и чрезвычайно селективного катализатора гидрирования с высокой удельной поверхностью и устойчивого по отношению к «отравлению», так и в качестве структурно-механического носителя радионуклидов диагностического назначения в технике интраоперационной визуализации [1-3]. Поэтому исследование реакции образования Re_2S_7 , а также условий, обеспечивающий максимальный выход Re_2S_7 в целом и наночастиц в частности, представляет практический интерес.

В литературе описано два основных метода получения Re_2S_7 : а) путем осаждения из кислых растворов перренатов сероводородом и б) взаимодействием кислых растворов перренатов с тиосульфатом [4, 5, 6]. В присутствии стабилизаторов (например, амфифильных полиэлектролитов) образуется гидрозо́ль Re_2S_7 .

В настоящей работе исследованы кинетические характеристики обменной реакции тиосульфата с перренатом, (которая представляется предпочтительной, так как позволяет избежать применения токсичного сероводорода):

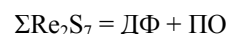


и реакции разложения тиосульфата в кислой среде:



Методы быстрой остановки («замораживания») реакции и определения количества рения приведены в работах [6,7 наши].

В процессе синтеза рений распределяется по фазам: 1) дисперсная фаза (ДФ) – наночастицы Re_2S_7 ; 2) первичный осадок (ПО) Re_2S_7 ; 3) остаточный перренат и другие водорастворимые формы рения, остающиеся в дисперсионной среде (ДС). Общий гептасульфид рения $\Sigma\text{Re}_2\text{S}_7$ складывается из первичного осадка и дисперсной фазы:



В опытах с радиоактивным индикатором использовали генераторный радионуклид рений-188 (β^- -распад, $T_{1/2} = 17,005$ ч) в виде раствора [^{188}Re]NaReO₄, которым метили раствор нерадиоактивного перрената натрия.

Рений-188 образуется в изотопном генераторе $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ в результате β^- -распада материнского радионуклида вольфрама-188 ($T_{1/2} = 69,4$ сут).

1. Экспериментальная часть

1.1. Приборы

1. Spectrograph Specord UV VIS (Carl Zeiss)
2. Radiometer Robotron 20046 (Robotron)
3. Mini-Scan radio-TLC Strip Scanner (Bioscan)
4. Centrifuge 5415C (Eppendorf)
5. Генератор рения-188 ТУ 9452-031-08-624390-2006

1.2. Основные реактивы

1. Перренат натрия NaReO₄
2. Тиосульфат натрия Na₂S₂O₃·5H₂O
3. Желатин Gelita фармацевтического качества

1.3. Материалы

1. Хроматографические пластины, Art 5553 (MERCK)

1.4. Методика синтеза гидрозо́ля Re_2S_7 с радиоактивным индикатором

Элюируют ^{188}Re из изотопного генератора

$^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ в виде $[\text{}^{188}\text{Re}]\text{NaReO}_4$ изотоническим раствором NaCl . Добавляют к раствору перрената натрия элюат генератора в таком количестве, чтобы скорость счёта была равна приблизительно $(2,5-3,5) \cdot 10^4 \text{ c}^{-1} \cdot \text{мл}^{-1}$, а концентрация NaReO_4 соответствовала необходимой. Гидрозоли Re_2S_7 синтезируют из меченого перрената натрия по методике [6].

Выход общего Re_2S_7 определяют методом РТСХ в системе силикагель-ацетон. В выбранных условиях коллоидные формы рения и осадок Re_2S_7 остаются на старте хроматограммы ($R_f 0,1-0,2$), интермедиаты реакции проявляются в средней части хроматограммы ($R_f 0,5-0,8$), остаточный перренат с фронтом растворителя продвигается до финиша ($R_f 0,9-1$). Скорость счёта каждого участка хроматограммы измеряли по тормозному рентгеновскому излучению рения-188.

Распределение радиоактивности по длине хроматограммы приведено в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1 - Распределение радиоактивности по длине хроматограммы

R_f	Смесь после синтеза		Гидрозоль + NaReO_4		Элюат генератора	
	I, c^{-1}	% Re	I, c^{-1}	% Re	I, c^{-1}	% Re
0,1	258	29,9	243	37,68	5	0,4
0,2	3	0,4	9	0,90	6	0,3
0,3	7	0,8	7	0,83	6	0,6
0,4	8	0,9	7	0,80	6	0,4
0,5	13	1,5	7	1,10	76	0,5
0,6	59	6,8	13	1,70	12	0,5
0,7	104	12,1	25	2,76	19	0,5
0,8	120	13,9	83	6,69	461	0,7
0,9	196	22,7	144	16,57	114	8,7
1	94	10,9	154	30,98	213	87,4

Выход общего Re_2S_7 вычисляли, как отношение активности первых двух участков к общей активности хроматограммы.

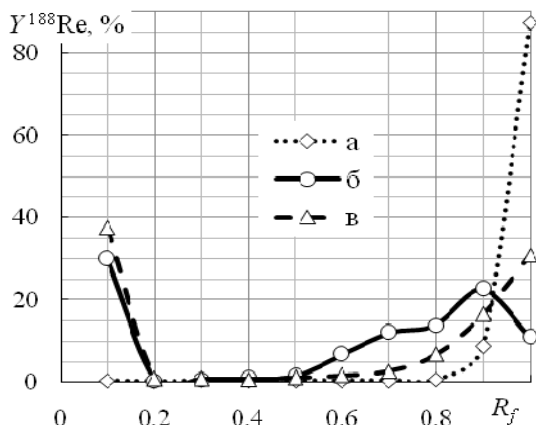


Рис. 1 - Радиотонкослойные хроматограммы: а) элюат генератора $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ NaReO_4 ; б) реакционная смесь; в) модельная смесь гидрозолей NaReO_4 с элюатом генератора

Результаты и обсуждение

Для определения зависимости выхода Re_2S_7 от времени была выполнена серия опытов с использованием радиоактивного индикатора $[\text{}^{188}\text{Re}]\text{NaReO}_4$ с последующей РТСХ (рис. 1).

На старте хроматограммы остается Re_2S_7 ($R_f 0,1-0,2$), и, таким образом, доля активности на старте соответствует выходу Re_2S_7 .

Интересно отметить, что наряду с остаточным перренатом ($R_f 0,9-1,0$) в реакционной смеси присутствуют и другие растворимые формы рения ($R_f 0,5-0,8$, рис. 1б).

В опытах с радиоактивным индикатором было показано, что синтез заканчивается за 5 мин (рис. 2).

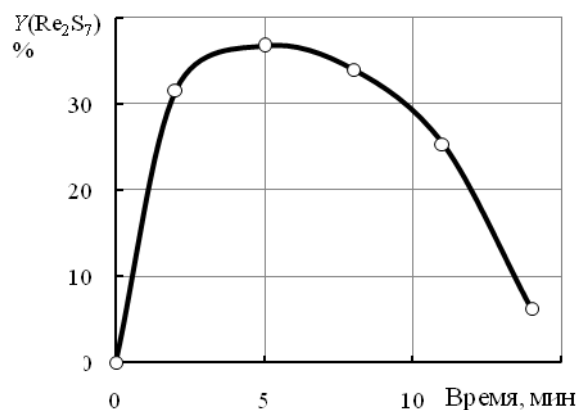


Рис. 2 - Зависимость выхода Re_2S_7 от времени синтеза (метод радиоактивных индикаторов)

Однако метод РТСХ не позволяет различить ПО и ДФ. Кроме того метод в принципе не дает возможности определить, какая часть ПО (вместе с ДФ) перенесена на хроматографическую пластину, а какая успела осадиться. Поэтому для уточнения выхода Re_2S_7 в виде наночастиц была выполнена серия опытов с разделением фаз (рис. 3).

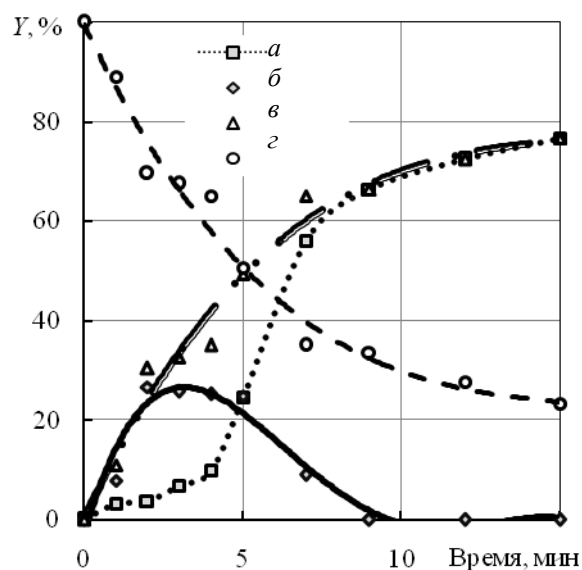


Рис. 3 - Зависимость распределения рения по фазам от времени: а – ПО; б – (ПО+ДФ); в – ДФ; г – ДС

Показано, что образование частиц при температуре 100 °С заканчивается в течение 2-5 мин; увеличение времени синтеза не приводит к увеличению выхода дисперсной фазы, но увеличивает риск ее коагуляции, которая происходит при достаточно длительном нагревании гидрозоля в кислой среде (на рис. 3 видно, что доля ПО увеличивается).

Так как синтез наночастиц заканчивался неожиданно быстро, было интересно определить энергии активаций реакций (1) и (2). В работе [6] было показано, что с увеличением концентрации соляной кислоты вплоть до 4 моль·л⁻¹ скорость образования Re₂S₇ увеличивается. Однако зависимость выхода наночастиц от концентрации кислоты имеет экстремальный характер, так как кислота не только катализирует упомянутые реакции, но и провоцирует коагуляцию дисперсной фазы. В качестве оптимального был определён диапазон кислотности 0,4-0,5 моль·л⁻¹. Энергию активации определяли при концентрации соляной кислоты 0,45 моль·л⁻¹.

Для определения энергии активации температуру синтеза варьировали от 40 до 100 °С и измеряли начальную скорость реакции. По тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости логарифма начальной скорости (lnv) от обратной температуры (1/T) определили энергию активации реакции (1). Она оказалась равной 75±5 кДж/моль, что позволяет отнести эту реакцию к реакциям, идущим со средней скоростью. Температурный коэффициент реакции – около 2,5, и при увеличении температуры скорость реакции резко увеличивается.

Энергия активации реакции разложения тиосульфата (2) в кислой среде оказалась равной 16 кДж/моль, т.е. это быстрая реакция, а ее температурный коэффициент – 1,2.

В работе [7] было показано, что реакции (1) и (2) не параллельные, а последовательные, и реакция (1) следует за реакцией (2), поэтому их скорости должны быть согласованными. Если скорость реакции (2) больше скорости реакции (1), происходит образование свободной серы. Поэтому желательно подобрать условия таким образом, чтобы скорость реакции (1) не была меньше скорости реакции (2).

При увеличении температуры от 20 до 100 °С скорость образования Re₂S₇ увеличивается в 600-800 раз, а скорость разложения тиосульфата – только в 4 раза. Экспериментально показано, что синтез наночастиц Re₂S₇ целесообразно проводить при максимально возможной температуре (на кипящей водяной бане). Для быстрого нагревания до температуры около 100 °С охлажденную смесь реагентов (5-7 °С) необходимо быстро переносить в разогретый реакционный сосуд при перемешивании.

Для определения частного порядка реакции по перренату реакцию проводили в условиях псевдонулевого порядка по тиосульфату, т.е. в избытке тиосульфата (метод изолирования Оствальда). Начальная скорость реакции оказалась прямо пропорциональной концентрации перрената,

т.е. частный порядок реакции по перренату – первый.

Зависимость скорости реакции образования Re₂S₇ от концентрации тиосульфата более сложная (рис. 4), что неудивительно. Замещение четырёх атомов кислорода у рения на атомы серы в реакции (1), очевидно, не элементарная реакция, а сложная.

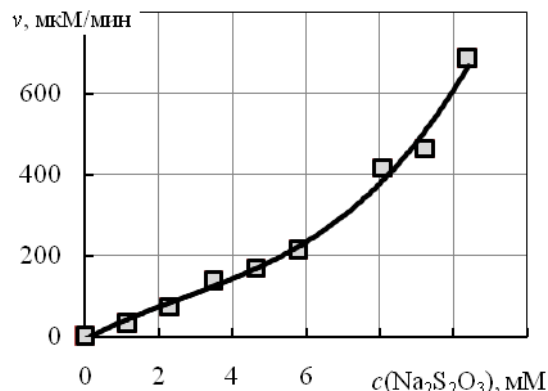
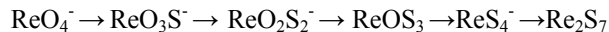


Рис. 4 - Зависимость скорости реакции образования Re₂S₇ от концентрации Na₂S₂O₃

Для определения формального порядка реакции по тиосульфату график зависимости скорости реакции от концентрации построили в логарифмических координатах (рис. 5). Формальный порядок реакции оказался равным 1,35. Дробный порядок реакции подтверждает её сложный механизм.

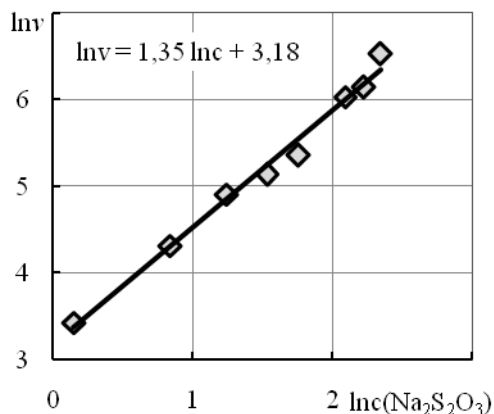


Рис. 5 - Зависимость логарифма начальной скорости реакции образования Re₂S₇ от логарифма концентрации тиосульфата

По результатам работы можно сделать следующие выводы: процесс синтеза наночастиц Re₂S₇ при стехиометрическом соотношении реагентов, температуре 100 °С и концентрации хлороводородной кислоты 0,40-0,45 моль·л⁻¹ заканчивается за 2-3 мин; обменная реакция перрената с тиосульфатом относится к реакциям, идущим со средней скоростью, её энергия активации 75±5 кДж·моль⁻¹, а температурный коэффициент 2,5; реакция разложения тиосульфата с энергией активации 16±5 кДж·моль⁻¹ и

температурным коэффициентом 1,2– быстрая реакция; порядок реакции образования гептасульфида рения по перренату – 1-й, по тиосульфату – 1,35. Выдержка реакционной смеси при нагревании более 5 мин приводит к коагуляции дисперсной фазы.

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. Т.А. Пальчевская, Л.В. Богуцкая, В.М. Белоусов. *Укр. Хим. Ж.* 3. 240-243. (1989).
6. П.А. Гуревич, Г.А. Билялова, М.А. Богородская. *Вестник Казанского технологического университета*. 15, 14, 30-34 (2012)
7. П.А. Гуревич, Г.А. Билялова, М.А. Богородская. *Вестник Казанского технологического университета*. 15, 17, 21-25 (2012)

© 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.