

## СООСАЖДЕНИЕ Ti, Zr и Hf КАК ГОМОЛОГОВ Rf С ФТОРИДОМ La ИЗ РАСТВОРОВ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

*Н. В. Аксенов<sup>а</sup>, Г. А. Божиков<sup>а</sup>, С. С. Бердоносков<sup>б</sup>,  
В. Я. Лебедев<sup>а</sup>, С. Н. Дмитриев<sup>а</sup>*

<sup>а</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>б</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,  
Москва

Открытие относительно долгоживущих радионуклидов  $^{267}_{104}\text{Rf}$  ( $T_{1/2} \sim 1,3$  ч) и  $^{268}_{105}\text{Db}$  ( $T_{1/2} \sim 29$  ч) предоставляет возможности новых подходов к изучению химических свойств Rf и Db в растворах. В настоящей работе исследовано влияние pH раствора, концентрации HF, концентрации собственных ионов в растворе, присутствия в растворе посторонних многовалентных ионов и времени контакта жидкой и твердой фаз на соосаждение радиоизотопов элементов 4-й группы Ti, Zr и Hf с фторидом La. Морфологию твердой фазы исследовали методами электронной микроскопии; проведен рентгенофазовый анализ полученных твердых фаз. Сделан вывод, что фторидные формы Zr и Hf сокристаллизуются с  $\text{LaF}_3$ . Обсуждены возможности использования соосаждения для изучения влияния релятивистских эффектов на химические свойства Rf и Db.

The longer half-lives of radionuclides of transactinides  $^{267}_{104}\text{Rf}$  and  $^{268}_{105}\text{Db}$  discovered in the  $\text{An} + ^{48}\text{Ca}$  reactions expand the application of radiochemical techniques for their chemical characterization and to elucidate the influence of relativistic effects on the chemical properties within a group in the periodic table. Here we report the coprecipitation behavior of Ti, Zr and Hf as lighter homologues of Rf with lanthanum fluoride. The kinetics of coprecipitation and distribution of group 4 elements between the liquid and solid phase, both preformed and formed during the distribution process, was studied as a function of concentration of the micro- and macrocomponent, foreign multivalent ions, HF, pH in solution. The solid phase of prepared samples was characterized by electron microscopy (SEM and TEM). The results show that the coprecipitation mechanism of Zr and Hf with  $\text{LaF}_3$  is different from Ti and Th and can be assigned to heterovalent isomorphism. A possibility of using coprecipitation with lanthanum fluoride for investigation of the behavior of Rf in HF solutions was demonstrated.

PACS: 25.70.Jj; 82.80.Jp; 81.10.Dn

### ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени результаты экспериментальных исследований Rf привели к однозначному выводу о том, что он принадлежит к 4-й группе элементов [1–3]. Вследствие сильного влияния релятивистских эффектов на электронную структуру трансактиноидных элементов (ТАЭ) возможно отклонение химических свойств Rf от закономерностей в ряду Ti–Zr–Hf. Чтобы оценить такое проявление релятивистских эффектов, необходимо продолжить изучение свойств ТАЭ в сравнении с более легкими гомологами.

В работах [4–14] методами ионного обмена и экстракции сравнивалось поведение Rf с Ti, Zr, Hf и Th в растворах. Однако влияние релятивистских эффектов на свойства Rf остается невыясненным. Ранее трудности изучения химических свойств Rf в растворах были, в частности, обусловлены короткими временами жизни его радиоизотопов. После открытия долгоживущего нуклида  ${}^{267}_{104}\text{Rf}$  ( $T_{1/2} \sim 1,3$  ч), который идентифицирован только ядерно-физическими методами, появляются новые возможности для изучения химических свойств Rf в растворах [15]. В связи с этим разработка новых подходов к изучению его свойств является первостепенной задачей. С учетом трудностей синтеза радиоизотопов Rf необходимы тщательные модельные опыты с его гомологами Ti, Zr и Hf.

Одним из методов характеристики физико-химических свойств радиоактивных элементов в растворах служит их соосаждение с кристаллическими осадками [16]. Поэтому представляется целесообразным исследовать соосаждение элементов 4-й группы с  $\text{LaF}_3$ . Можно отметить, что при проведении твердофазных реакций  $\text{LnF}_3$  с  $\text{MF}_4$  ( $M = \text{Zr, Hf}$ ) получены соединения состава  $\text{LnMF}_7$  [17], что позволяет рассчитывать на успешное использование фторида лантана как коллектора фторидов 4-й группы.

Ранее было обнаружено [18], что распределение Zr при сорбции из раствора 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  / 0,5 моль/л HF на предварительно приготовленном порошке  $\text{LaF}_3$  описывается изотермой Ленгмюра. Информация о поведении Ti и Hf при соосаждении с  $\text{LaF}_3$  в литературе отсутствует. Известно, что другие четырехзарядные катионы, например  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  и  $\text{Pu}^{4+}$ , хорошо соосаждаются с  $\text{LaF}_3$ . Рентгеноструктурные исследования [19] показали, что ионы  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{U}^{4+}$  при соосаждении с фторидом лантана из растворов плавиковой кислоты входят в кристаллическую решетку  $\text{LaF}_3$  и, предположительно, образуют твердые растворы за счет образования аномально смешанных кристаллов. Такое же предположение высказано в [20] при изучении соосаждения Th с  $\text{LaF}_3$ .

Целью данной работы было изучение соосаждения радиоизотопов Ti, Zr и Hf с  $\text{LaF}_3$ . Если окажется, что соосаждение с  $\text{LaF}_3$  селективно к элементам 4-й группы, то это позволит использовать эту систему для избирательного выделения долгоживущего радиоизотопа Rf из продуктов ядерных реакций, его химической идентификации и дальнейшего изучения физико-химических свойств элемента.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали радионуклиды  ${}^{44}\text{Ti}$  ( $T_{1/2} = 63$  г,  $E_\gamma = 78,3$  кэВ (96,2 %)),  ${}^{88}\text{Zr}$  ( $T_{1/2} = 83,4$  сут,  $E_\gamma = 392,9$  кэВ (97,3 %)),  ${}^{175}\text{Hf}$  ( $T_{1/2} = 70$  сут,  $E_\gamma = 343,4$  кэВ (84 %)),  ${}^{92m}\text{Nb}$  ( $T_{1/2} = 10,2$  сут,  $E_\gamma = 934,5$  кэВ (99 %)),  ${}^{177}\text{Ta}$  ( $T_{1/2} = 56,6$  ч,  $E_\gamma = 112,9$  кэВ (7,2 %)) и  ${}^{135}\text{La}$  ( $T_{1/2} = 19,5$  ч,  $E_\gamma = 480,5$  кэВ (1,5 %)) без добавления носителя, которые получали на ускорителях ЛЯР и ЛЯП ОИЯИ. Радионуклиды  ${}^{44}\text{Ti}$ ,  ${}^{88}\text{Zr}$ ,  ${}^{175}\text{Hf}$ ,  ${}^{92}\text{Nb}$  и  ${}^{179}\text{Ta}$  выделяли из облученных мишеней по методикам, описанным в работах [21, 22]. Для получения  ${}^{135}\text{La}$  мишень хлорида Cs (природного состава) облучали  $\alpha$ -частицами с энергией 35 МэВ на ускорителе У-200 (ЛЯР ОИЯИ). Отделение  ${}^{135}\text{La}$  от цезия, радиоизотопов Ва и дополнительную очистку проводили методом катионообменной хроматографии в солянокислой среде [23].

Исходные растворы готовили смешиванием растворов радионуклидов с последующим упариванием досуха и растворением остатка в растворе HF требуемой концентрации.

Нужные значения ионной силы и pH растворов достигали добавлением  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$  или  $\text{KOH}$ . В экспериментах использовали реактивы квалификации «х. ч.» и «ос. ч.».

Измерения радиоактивности проводили на  $\gamma$ -спектрометре GC2520 (Canberra Ind.) с HPGe-детектором с разрешением 1,5 кэВ при энергии  $\gamma$ -квантов 1,33 МэВ ( $^{60}\text{Co}$ ) и программным обеспечением Genie-2000TM (Canberra Packard).

Изучение соосаждения Ti, Zr и Hf с твердой фазой  $\text{LaF}_3$  в зависимости от концентрации металла, HF и pH раствора проводили в полипропиленовых пробирках. Предварительные эксперименты показали отсутствие сорбции использованных радионуклидов на стенках таких пробирок. В пробирки вносили исходные растворы определенной концентрации HF и pH и добавляли 72 мкл 0,1 моль/л  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , после чего образовывался осадок  $\text{LaF}_3$ . Полученную суспензию перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, затем центрифугировали при 10 000 об/мин в течение 10 мин. Из каждой пробирки отбирали пробы раствора для измерения радиоактивности. Степень соосаждения Ti, Zr и Hf определяли по разности радиоактивности исходного и конечного раствора. При изучении степени соосаждения Ti, Zr и Hf в зависимости от их концентрации в исходный раствор добавляли расчетное количество носителя в растворе заданной концентрации HF.

Морфологию твердой фазы исследовали методами электронной сканирующей (сканирующий электронный микроскоп JSM-840, JEOL, Япония, с разрешающей способностью 5 нм) и трансмиссионной (просвечивающий электронный микроскоп ЭМ-125К, Сэлма, Украина, с разрешением 0,2 нм) микроскопии. Образцы для электронной микроскопии готовили из отобранных в ходе экспериментов проб суспензий кристаллов  $\text{LaF}_3$ . Образцы для трансмиссионной электронной микроскопии готовили путем нанесения на медную сеточку капли суспензии. Образцы для сканирующей микроскопии готовили фильтрацией капли суспензии через трековую мембрану. Затем образцы высушивали. Кусочек мембраны закрепляли на медном столике и напыляли слой золота 20 нм.

Для полученных методом соосаждения образцов был проведен рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограммы сняты на дифрактометре STADI P фирмы STOE (Германия), излучение  $\text{CuK}_\alpha$ .

Изучение зависимости степени соосаждения  $^{175}\text{Hf}$  ( $^{88}\text{Zr}$ ) от массы осадка фторида лантана проводили по следующей схеме. В пробирки вносили различные количества раствора нитрата лантана и 10 мкл исходного раствора  $^{175}\text{Hf}$  в 0,5 моль/л HF и довели объем до 1 мл раствором плавиковой кислоты, чтобы концентрация в растворе HF составляла 0,5 моль/л. Образовавшуюся суспензию перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, затем центрифугировали. В фильтрате радиометрически определяли содержание  $^{175}\text{Hf}$ .

Эксперименты по сорбции Zr и Hf на готовом осадке  $\text{LaF}_3$  в зависимости от времени контакта жидкой и твердой фаз, концентрации HF, концентрации в растворе посторонних ионов Ti(IV), Zr(IV) и Nb(V) проводили следующим образом. Твердую фазу  $\text{LaF}_3$  получали смешиванием растворов HF и нитрата лантана. Образовавшуюся суспензию интенсивно перемешивали в шейкере в течение 1 ч, затем осадок отделяли центрифугированием от маточного раствора и два раза промывали водой. К 1 мг твердой фазы  $\text{LaF}_3$  добавляли 1 мл исходного раствора HF требуемой концентрации, содержащего радионуклиды. Образцы интенсивно перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, после чего центрифугировали и отбирали пробы раствора для измерения радиоактивно-

сти. Коэффициенты распределения вычисляли по формуле

$$K_d = \frac{A_{\text{исх}} - A_{\text{равн}}}{A_{\text{равн}}} \frac{V_p}{m},$$

где  $A_{\text{исх}}$  и  $A_{\text{равн}}$  — радиоактивность исходного и равновесного растворов;  $V_p$  — объем раствора в образце (мл);  $m$  — масса  $\text{LaF}_3$  (г). Относительная погрешность значений  $K_d$  не превышала 4 % при 95 % доверительной вероятности.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Характеристика твердой фазы.** Для полученных методом соосаждения осадков был проведен рентгенофазовый анализ. На рис. 1 представлена порошковая дифрактограмма смешанного осадка, которая находится в хорошем согласии с дифрактограммой  $\text{LaF}_3$ , полученного аналогичным способом. Анализ дифрактограмм смешанных осадков при отношении  $\text{La} : \text{Hf} = 1 : 5$  не выявил образования других фаз.

При осаждении  $\text{LaF}_3$  из водных растворов образуются мелкокристаллические осадки примерного состава  $\text{LaF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  [24]. Как показали рентгенографические исследования, свежесозаженный осадок  $\text{LaF}_3$  обладает высокой дефектностью. Морфология частиц, образующихся из водных растворов, полученная с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, представлена на рис. 2.

В суспензии обнаружены первичные аморфные частицы стержневидной формы длиной 10–20 нм. В толще этих частиц проявляются нанокристаллы размером 1–2 нм. Для избранных кристаллов в фокусе электронного микроскопа осуществляли фазовый контроль методом микродифракции (рис. 3). Кристаллы имеют структуру типа тисонита ( $\text{LaF}_3$ ) гексагональной формы.

Морфологию кристаллов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Характерные фотографии крупных агрегатов размером 1–2 мкм, состоящих из агломератов мелких частиц, приведены на рис. 4. При хранении твердой фазы в маточном растворе происходит упорядочивание твердой фазы. Аморфный осадок превращается в

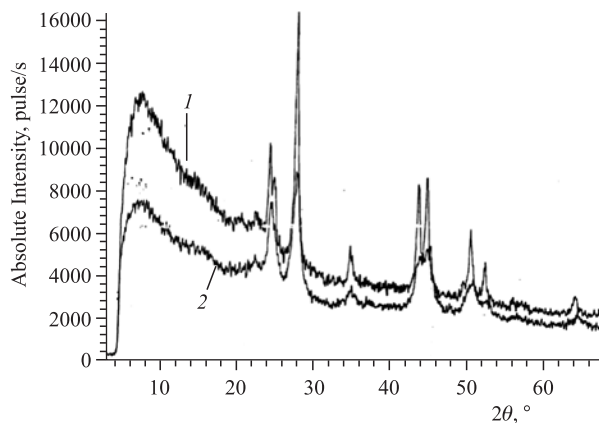


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных методом соосаждения: 1 —  $\text{LaF}_3$ ; 2 —  $\text{La-F-Hf}$

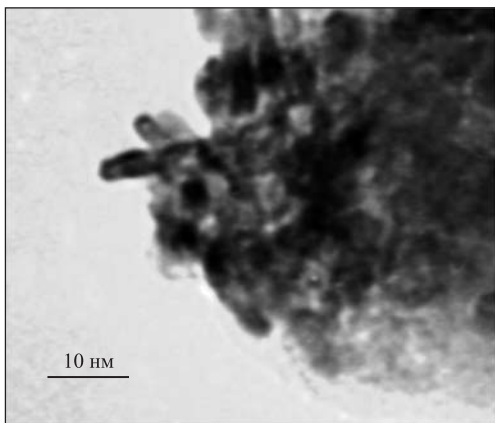


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок (ПЭМ) агрегатов первичных аморфных частиц, полученных при соосаждении ионов Hf с  $\text{LaF}_3$  из фторидных водных растворов

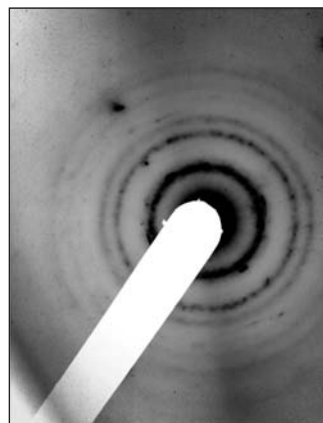


Рис. 3. Электронограмма частицы с зародышами кристаллов, полученной при соосаждении ионов Hf с  $\text{LaF}_3$  из фторидных водных растворов

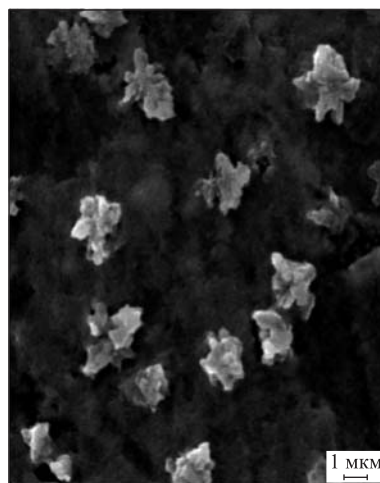
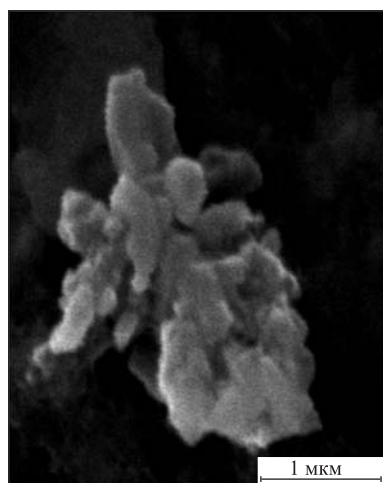


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки продуктов частичной кристаллизации, полученных при соосаждении ионов Hf с  $\text{LaF}_3$  из фторидных водных растворов в масштабе 1 мкм

мелкокристаллический. Это согласуется с данными по эволюции морфологии наночастиц  $\text{LaF}_3$  в процессе осаждения из растворов  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  и KF [25]. Авторы этой работы наблюдали последовательное превращение аморфного гидрата фторида в кристаллические наночастицы  $\text{LaF}_3$  гексагональной формы.

Как следует из полученных данных, в условиях эксперимента твердая фаза  $\text{LaF}_3$  представляет собой нанодисперсный материал, обладающий большой удельной поверхностью и некомпенсированным отрицательным зарядом, что определяет его высокие анионообменные свойства.

**Влияние времени контакта фаз.** Зависимость сорбции  $^{175}\text{Hf}$  на готовом осадке  $\text{LaF}_3$  от времени контакта твердой и жидкой фаз приведена на рис. 5. Из этих данных видно, что сорбция  $^{175}\text{Hf}$  протекает достаточно быстро и коэффициенты распределения имеют высокие значения. Через 5 мин после введения осадка в раствор 0,5 моль/л HF значение  $K_d$  составляет  $1,1 \cdot 10^5$ . Через 60 мин после внесения  $^{175}\text{Hf}$  практически полностью переходит в твердую фазу ( $K_d = 3,0 \cdot 10^5$ ). По данным работы [25], за это же время происходит рекристаллизация твердой фазы. Затем в течение 9 ч значение  $K_d$  увеличивается до  $3,7 \cdot 10^5$  и далее не меняется. Возможно, что эта медленная стадия связана с процессом ионного обмена отрицательно заряженных комплексов гафния с ионами  $\text{F}^-$  и диффузией в кристаллах. Таким образом, за 10 ч устанавливалось сорбционное равновесие.

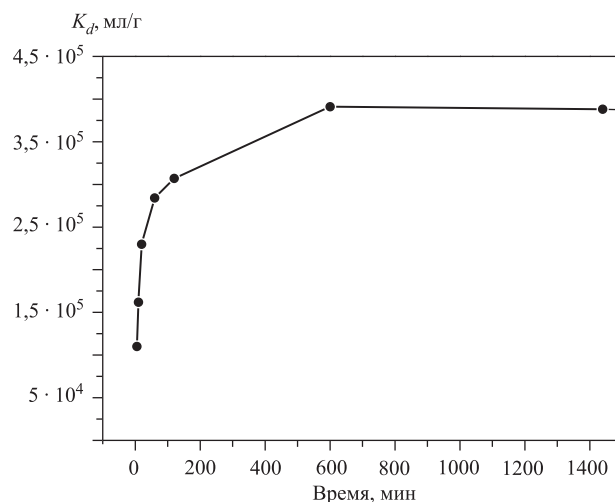


Рис. 5. Коэффициенты распределения Hf в зависимости от времени контакта твердой и жидкой фаз (1000 мг/л La, 1 мл 0,5 моль/л HF,  $1,16 \cdot 10^{-4}$  мг/л Hf)

**Влияние концентрации Zr и Hf.** На рис. 6 представлена зависимость соосаждения Zr и Hf с  $\text{LaF}_3$  от их концентрации в исходном растворе. Во всем диапазоне концентраций Zr и Hf имеют примерно одинаковую степень соосаждения. В широком диапазоне концентрации металлов в исходном растворе (от  $2 \cdot 10^{-8}$  до 1 ммоль/л) наблюдается высокая степень соосаждения — более 99%. При увеличении концентрации от 1 до 11 ммоль/л соосаждение уменьшается с 84 до 7%. Наблюдаемое снижение соосаждения с увеличением концентрации означает, что достигается насыщение, причем в состоянии насыщения осадок удерживает до 50% гафния относительно лантана.

На рис. 7 в логарифмических координатах представлена зависимость захваченного количества Hf на 1 г осадка  $\text{LaF}_3$  от равновесной концентрации Hf в растворе. В интервале исходных концентраций от  $2 \cdot 10^{-8}$  до 0,4 ммоль/л зависимость имеет линейный ход. При концентрациях Hf, больших 0,4 ммоль/л, кривая становится параллельной оси концентрации, соответствует заполнению поверхности  $\text{LaF}_3$  адсорбционным слоем Hf. Из полученных данных рассчитано предельное содержание Hf в осадке 2,9 ммоль/г. Подобные результаты были получены в работе [18] при изучении сорбции Zr(IV) на порошке  $\text{LaF}_3$ , однако авторы обнаружили, что полученная ими зависимость отвечает изотерме

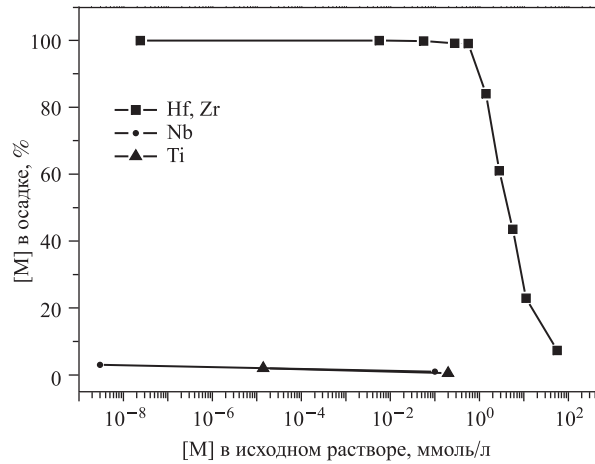


Рис. 6. Влияние концентрации металла ( $M = \text{Ti, Zr, Hf, Nb}$ ) в растворе на степень его соосаждения (1000 мг/л La, 1 мл 0,5 моль/л HF)

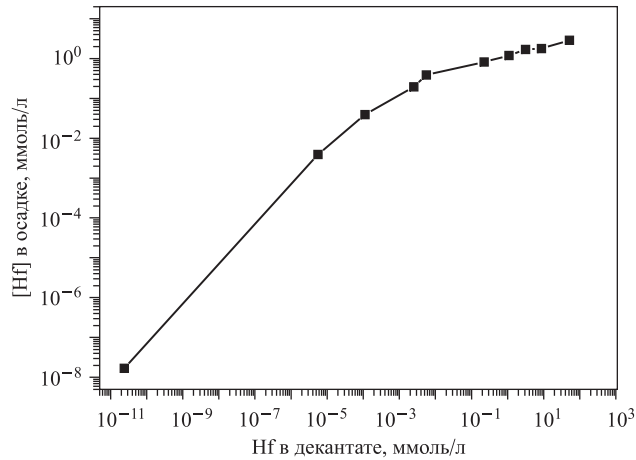


Рис. 7. Зависимость количества Hf, захваченного осадком  $\text{LaF}_3$ , от равновесной концентрации Hf в растворе

Ленгмюра. Иначе ведут себя  $\text{Ti(IV)}$  и  $\text{Nb(V)}$ , степень их соосаждения не зависит от концентрации в исходном растворе и не превышает 2 и 3% соответственно.

**Влияние массы осадка  $\text{LaF}_3$ .** Зависимость степени соосаждения  $^{175}\text{Hf}$  от массы осадка  $\text{LaF}_3$  представлена на рис. 8. При постоянных концентрации Hf и объеме раствора степень извлечения  $^{175}\text{Hf}$  достигает 98% уже при получении 0,14 мг/мл осадка. С увеличением содержания  $\text{LaF}_3$  растет его сорбционная емкость и, соответственно, возрастает степень извлечения  $^{175}\text{Hf}$  (> 99,9%). Из этого следует, что избыток потенциалопределяющих ионов  $\text{La}^{3+}$  в растворе не влияет на захват Hf осадком  $\text{LaF}_3$ .

**Влияние концентрации HF.** Зависимость сорбции Ti, Hf (Zr) и Nb осадком  $\text{LaF}_3$  от концентрации HF в растворе представлена на рис. 9. Обнаружено, что  $K_d$  Hf имеют высокие значения (>  $1,4 \cdot 10^4$  мл/г) в широком диапазоне концентрации HF. При увели-

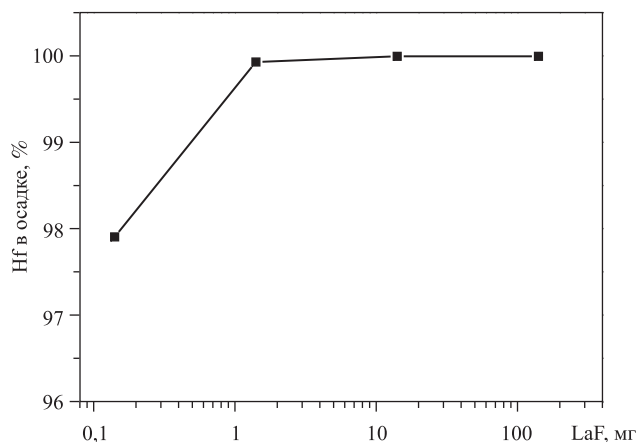


Рис. 8. Степень соосаждения Hf в зависимости от массы LaF<sub>3</sub> (1 мл 0,5 моль/л HF,  $1,16 \cdot 10^{-4}$  мг/л Hf)

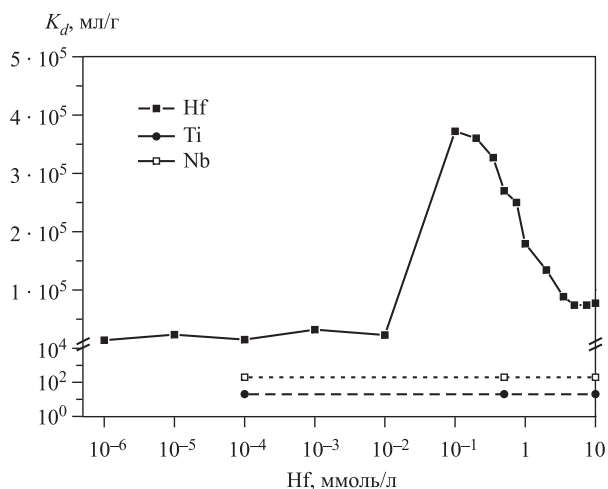


Рис. 9. Коэффициенты распределения <sup>175</sup>Hf в зависимости от концентрации HF в исходном растворе (1000 мг/л La)

чении концентрации HF с 0,01 до 0,1 моль/л сорбция Hf на LaF<sub>3</sub> увеличивается в 17 раз (до  $3,7 \cdot 10^5$  мл/г). В интервале 0,35–5 моль/л HF сорбция Hf уменьшается линейно с увеличением концентрации HF. Дальнейшее увеличение концентрации HF (> 5 моль/л) не влияет на сорбцию ( $7,4 \cdot 10^4$  мл/г).

Поведение Hf можно объяснить следующими процессами. Осадки LaF<sub>3</sub> получены в условиях избытка ионов F<sup>-</sup>, поэтому их поверхность заряжена отрицательно. За счет анионного обмена отрицательно заряженных комплексов Hf с ионами F<sup>-</sup> Hf сорбируется на поверхности кристаллов LaF<sub>3</sub>. Увеличение  $K_d$  при 0,01–0,1 моль/л HF обусловлено увеличением доли высококоординированных комплексов, которые предпочтительнее сорбируются. Известно, что на кристаллической поверхности ионы адсорбируются сильнее, если они образуют с противоположным ионом кристалла труднорастворимое или слабо-



диссоциирующее соединение [26]. В работах [11, 22, 23] сделан вывод, что элементы 4-й группы сорбируются на анионообменной смоле из растворов HF в виде комплексов типа  $\text{MF}_7^{3-}$ . Известно, что в растворах HF  $> 0,5$  моль/л характерно образование иона  $\text{HF}_2^-$ , причем его концентрация растет линейно с увеличением концентрации HF [27]. Таким образом, при увеличении концентрации кислоты сорбция Hf уменьшается в результате конкурирующей сорбции с ионами  $\text{HF}_2^-$ .

В работах [9, 11, 22, 28–30] детально исследована зависимость сорбции элементов 4-й и 5-й групп на анионообменных смолах от концентрации HF. Оказалось, что наблюдаемое нами поведение Zr и Hf сходно с результатами в этих работах. Это также указывает на анионообменный характер сорбции Hf на  $\text{LaF}_3$ . Значения  $K_d$  гафния на  $\text{LaF}_3$  в диапазонах концентрации HF менее 0,001 моль/л и более 7,5 моль/л превышают  $K_d$  на анионообменной смоле на три порядка. Это свидетельствует о том, что адсорбированные ионы Hf закрепляются в поверхностном слое кристаллов. В условиях проведения эксперимента происходит частичная перекристаллизация осадка, в результате которой адсорбированные ионы Hf проникают внутрь осадка.

Все исследованные элементы в концентрированных растворах HF образуют прочные отрицательно заряженные комплексы, характер сорбции которых аналогичен [9, 11, 22, 28–30]. Однако наблюдаемые зависимости для Ti и Nb резко отличаются от полученных на органических анионообменниках, их коэффициенты распределения не зависят от концентрации кислоты и имеют низкие значения — 20 и 200 мл/г соответственно (рис. 9).

**Влияние pH.** Влияние pH раствора на захват ионов Hf твердой фазой изучали как при соосаждении, так и при сорбции на заранее приготовленных осадках. Приведенная на рис. 10 зависимость имеет нехарактерный для сорбции катионов вид. Наблюдается высокая сорбция в кислой области, минимум при  $\text{pH} = 5$  и далее ее увеличение при  $\text{pH} > 6$ . При соосаждении наблюдается аналогичная зависимость только при более высоких значениях  $K_d$ . Это обусловлено «старением» поверхности кристаллов при сорбции на заранее приготовленных осадках. Избыток в растворе сильно адсорбирующихся ионов

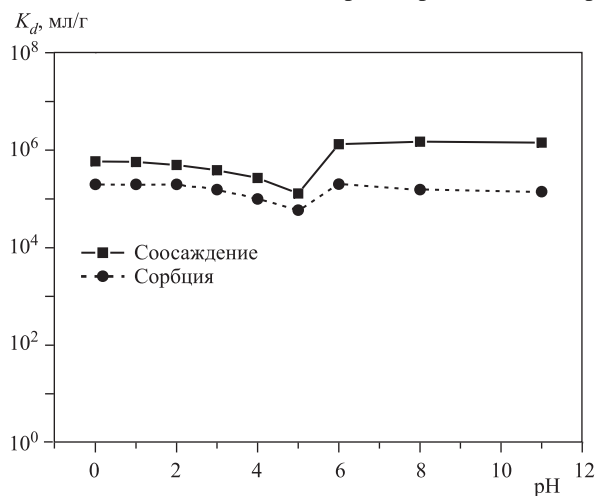


Рис. 10. Коэффициенты распределения  $^{175}\text{Hf}$  в зависимости от pH раствора при сорбции и соосаждении с  $\text{LaF}_3$  (100 мг/л La, 0,5 моль/л HF,  $I = 1$ )

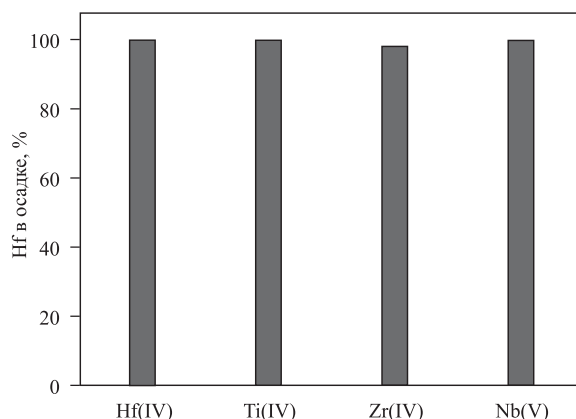


Рис. 11. Степень соосаждения Hf в зависимости от присутствия многовалентных ионов  $M = \text{Hf(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Nb(V)}$  ( $[M] = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

$\text{H}^+$  не влияет на распределение Hf, что также свидетельствует об анионообменном механизме сорбции. Минимум сорбции ( $K_d = 1 \cdot 10^5$ ) соответствует значению  $\text{pH} = 5,6 \pm 0,3$ , при котором наблюдается изоэлектрическая точка  $\text{LaF}_3$  [31]. Увеличение значений  $K_d$  в 12 раз, наблюдаемое при  $\text{pH} > 6$ , связано с изменением состава твердой фазы и степени комплексообразования Hf. Это следует из диаграммы осаждения  $\text{LaF}_3$  [31] и распределения Hf по комплексным формам [21] при разных концентрациях HF и pH. С увеличением концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в растворе доминируют нейтральные и положительно заряженные формы  $\text{La(OH)}_3$ ,  $\text{La(H}_2\text{O)}_n$  и  $\text{Hf(OH)}_n^{n-4}$ .

**Влияние посторонних ионов.** Для выяснения влияния посторонних многовалентных ионов на степень соосаждения Hf нами было изучено соосаждение ионов Hf с осадками  $\text{LaF}_3$  совместно с ионами  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  и  $\text{Nb(V)}$  при концентрации каждого  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Эти элементы, так же как и Hf, в растворах HF образуют устойчивые анионные комплексы, хорошо сорбируемые анионообменными смолами. Результаты представлены на рис. 11, из которого видно, что степень соосаждения Hf не зависит от присутствия в растворе ионов  $\text{Ti(IV)}$ ,  $\text{Zr(IV)}$  и  $\text{Nb(V)}$ .

Таким образом, показано, что осадки  $\text{LaF}_3$  проявляют высокую селективность по отношению к захваченным ионам Hf. Независимость соосаждения от присутствия в растворе посторонних многовалентных ионов исключает возможность адсорбции ионов Hf в диффузионном слое. Установлено, что распределение Zr и Hf между раствором и  $\text{LaF}_3$  происходит со своим собственным коэффициентом распределения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение соосаждения Ti, Zr и Hf с фторидом La показало, что для Zr и Hf характерна высокая степень соосаждения ( $> 99\%$ ), в то время как Ti осадком практически не захватывается. Из полученных результатов следует, что Zr и Hf селективно адсорбируются на поверхности нанокристаллов  $\text{LaF}_3$  в виде отрицательно заряженных комплексов типа  $\text{MF}_7^{3-}$  в результате анионного обмена с потенциалобразующими  $\text{F}^-$ -ионами. Согласно

правилу Фаянса–Панета, для того, чтобы ион адсорбировался как потенциалобразующий, он должен давать изоморфное соединение с адсорбентом. В условиях эксперимента твердая фаза  $\text{LaF}_3$  обладает высокой дефектностью, что создает условия для нарушения стехиометрии. Для  $\text{LnF}_3$  с тисонитовой структурой на основе компонентов с  $\text{M(IV)F}_4$  обнаружены нестехиометрические фазы [17]. В ряду систем  $\text{LnF}_3\text{--HfF}_4$  такие фазы образуются на основе соединений  $\text{LnHfF}_7$ . Известно, что гептафторцирконаты содержат изолированный комплексный анион  $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ , который при растворении диссоциирует на  $\text{ZrF}_6^{2-}$  и  $\text{F}^-$  [32, 33]. В то же время во фторидах при гетеровалентных изоморфных замещениях ряды катионов различны, поэтому для электростатической компенсации необходимо внедрение дополнительного иона F. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что *Zr* и *Hf* адсорбируются в виде комплексов типа  $\text{MF}_7^{3-}$ .

Можно предположить, что основным процессом соосаждения *Zr* и *Hf* является их первичная адсорбция на поверхности растущих кристаллов  $\text{LaF}_3$  с образованием соединения  $\text{LaHfF}_7$  и встраиванием его в решетку. Таким образом, наиболее вероятной причиной соосаждения является образование твердого раствора, что связано со структурной аналогией  $\text{LaF}_3$  и  $\text{LaHfF}_7$ . По-видимому, это обусловлено тем, что наночастицы фторидов обладают повышенной реакционной способностью [34]. А комплексообразование, в свою очередь, приводит к уплотнению структуры и способствует использованию пустот, которые сами по себе использоваться не могут.

Полученные результаты показывают, что соосаждение с  $\text{LaF}_3$  можно использовать для изучения физико-химических свойств *Rf* и *Db*. Из представленных данных видно, что *Zr* и *Hf* могут быть эффективно отделены от многих элементов, в том числе от *Nb* и *Ta*. Различие в поведении фторидов элементов 4-й и 5-й групп при сокристаллизации с  $\text{LnF}_3$  коррелирует с резким падением температур плавления фторидов с увеличением степени окисления выше 4+ [17].

Предлагаемые эксперименты представляют определенный интерес для оценки влияния релятивистских эффектов на химические свойства *Rf*. Ранее было установлено, что сорбция элементов на анионообменной смоле из растворов HF уменьшается в последовательности  $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Rf} > \text{Th}$  [9, 11]. В работах [21, 22, 35] методами ионного обмена достигнуто полное разделение элементов 4-й группы в последовательности  $\text{Zr} > \text{Hf} > \text{Ti} > \text{Th}$  в соответствии с константами устойчивости фторидных комплексов. Можно предположить, что устойчивость фторидных комплексов *Ti* и *Rf* близка. Наблюдаемая селективность  $\text{LaF}_3$  по отношению к *Zr* и *Hf* свидетельствует об отличии их сорбционных комплексов от *Ti*. В связи с вышеизложенным представляет интерес изучение поведения *Rf* при соосаждении с  $\text{LaF}_3$  в сравнении с *Ti*.

В работе [15] не исключается, что  $^{268}\text{Db}$  претерпевает электронный захват с последующим спонтанным делением  $^{268}\text{Rf}$ , поэтому данный метод можно использовать для разделения *Rf* и *Db*, основываясь на различиях в их групповых свойствах. Поведение *Db* в исследованной системе представляет также интерес в связи с правилами полярности изоморфизма, сформулированными В. М. Гольдшмидтом и А. Е. Ферсманом [36]. Поскольку гетеровалентные замещения облегчаются в диагональных рядах, то интерес представляет изучение изоморфизма в ряду  $\text{Db}^{5+} \rightarrow \text{Hf}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+} \leftrightarrow \text{Ln}^{3+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^{1+}$ .

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (шифр 2010-1.4-204-001-012) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-12029-офи\_м) и гранта полномочного представителя правительства Чехии в ОИЯИ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звара И. и др. // Радиохимия. 1969. Т. 11. С. 163.
2. Zvara I. et al. Experiments on Chemistry of Element 104-Kurchatovium. V. Adsorption of Kurchatovium Chloride from the Gas Stream on Surfaces of Glass and Potassium Chloride // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 1885.
3. Szegłowski Z. et al. Study of the Solution Chemistry of Element 104-Kurchatovium // Radiochim. Acta. 1990. V. 51. P. 71–76.
4. Bilewicz A. et al. Chemical Studies of Rutherfordium (Element 104): Part I. Thin Film Ferrocyanide Surfaces for the Study of the Hydrolysis of Rutherfordium // Radiochim. Acta. 1996. V. 75. P. 121–126.
5. Kacher C. D. et al. Chemical Studies of Rutherfordium (Element 104): Part II. Solvent Extraction into Tributylphosphate from HBr Solutions // Ibid. P. 127–133.
6. Kacher C. D. et al. Chemical Studies of Rutherfordium (Element 104): Part III. Solvent Extraction into Triisooctylamine from HF Solutions // Ibid. P. 135–139.
7. Gunther R. et al. Chromatographic Study of Rutherfordium (Element 104) in the System HCl/Tributylphosphate (TBP) // Radiochim. Acta. 1998. V. 80. P. 121–128.
8. Schumann D. et al. Sorption Behaviour of Rutherfordium and Thorium from HCl/HF Containing Aqueous Solution // J. Alloys Comp. 1998. V. 271–273. P. 307–311.
9. Strub E. et al. Fluoride Complexation of Rutherfordium (Rf, Element 104) // Radiochim. Acta. 2000. V. 88. P. 265–271.
10. Haba H. et al. Anion-Exchange Behavior of Rf in HCl and HNO<sub>3</sub> Solutions // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2002. V. 3. P. 143–146.
11. Haba H. et al. Fluoride Complexation of Element 104, Rutherfordium // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 5219–5224.
12. Haba H. et al. Extraction Behavior of Rutherfordium into Tributylphosphate from Hydrochloric Acid // Radiochim. Acta. 2007. V. 95. P. 1–6.
13. Toyoshima A. et al. Hexafluoro Complex of Rutherfordium in Mixed HF/HNO<sub>3</sub> Solutions // Radiochim. Acta. 2008. V. 96. P. 125–134.
14. Ishii Y. et al. Fluoride Complexation of Element 104, Rutherfordium (Rf), Investigated by Cation-Exchange Chromatography // Chem. Lett. 2008. V. 37. P. 288–289.
15. Оганесян Ю. Ц., Дмитриев С. Н. Сверхтяжелые элементы Периодической системы Д. И. Менделеева // Успехи химии. 2009. Т. 78, вып. 12. С. 1165–1176.
16. Михеев Н. Б., Мелихов И. В., Кулюхин С. А. Процессы сокристаллизации в исследованиях физико-химических свойств радиоактивных элементов в различных средах // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 481–490.
17. Sobolev B. P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High-Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000.
18. Gest H., Burgus W. H., Davies T. H. Coseparation of Aqueous Fluozirconate Ion with Solid Lanthanum Fluoride // Radiochemical Studies: The Fission Products. N. Y., McGraw-Hill, 1951. IV, 9, 1. P. 157–169.
19. Schlyter K., Sillen L. G. On the Coprecipitation of Tetrapositive Ions with Lanthanum Fluoride // Acta Chem. Scand. 1950. V. 4. P. 1323–1325.
20. Хлопин В. Г., Меркулова М. С. Распределение изотопов тория между кристаллами фтористого лантана и их насыщенным раствором в 3 и 12 % HNO<sub>3</sub> при температуре 100 °С // Докл. АН СССР. 1949. Т. 65, № 6. С. 861–864.

21. *Aksenov N. V. et al.* Ion-Exchange Separation of Zr and Hf Microamounts in Dilute HCl/HF Solutions: A Model System for Chemical Identification of Rf and Study of Its Properties // *Radiochemistry*. 2008. V. 50, No. 4. P. 381–385.
22. *Aksenov N. V. et al.* Anion Exchange Behavior of Ti, Zr, Hf, Nb and Ta as Homologues of Rf and Db in Mixed HF-Acetone Solutions // *AIP Conf. Proc.* Melville; N. Y., 2010. V. 1224. P. 279–284; *JINR Preprint E6-2009-194*. Dubna, 2009. 7 p.
23. *Korkisch J.* Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.
24. *Бацанова Л. Р., Янковская Л. М., Лукина Л. В.* Изучение двойных фторидов РЗЭ натрия (калия) // *Журн. неорг. хим.* 1972. Т. 17, № 5. С. 1258–1262.
25. *Stubicar N. et al.* Variety of Aggregation and Growth Processes of Lanthanum Fluoride as a Function of La/F Activity Ratio. 2. Excess of F over La Region. Transformation of Amorphous to Crystalline Phase, POM, SAXS, WAXS, and XRD Study // *Cryst. Growth Des.* 2005. V. 5, No. 1. P. 123–128.
26. *Вассерман И. М.* Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1973.
27. *Батлер Дж. Н.* Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973.
28. *Monroy-Guzman F. et al.* Adsorption of Zr, Hf, Nb, Ta and Pa on Macroporous Anion Exchangers in HF Medium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1996. V. 208, No. 2. P. 461–466.
29. *Caletka R., Krivan V.* Behaviour of 18 Elements in HF and HF-NH<sub>4</sub>F Media on Anion Exchanger in Various Ionic Forms // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1990. V. 142, No. 2. P. 359–371.
30. *Kim J. I., Lagally H., Born H. J.* Ion Exchange in Aqueous and in Aqueous-Organic Solvents // *Anal. Chim. Acta.* 1973. V. 64. P. 29–43.
31. *Stubicar N.* Variety of Aggregation and Growth Processes of Lanthanum Fluoride as a Function of La/F Activity Ratio. 1. Potentiometric pF-Stat and DLS Study of LaF<sub>3</sub> // *Cryst. Growth Des.* 2005. V. 5, No. 1. P. 113–122.
32. *Давидович Р. Л.* Стереохимия комплексных фторидов циркония и гафния // *Коорд. химия*. 1998. Т. 24, вып. 11. С. 803–821.
33. *Годнева М. М., Мотов Д. Л.* Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 1971.
34. *Кузнецов С. В. и др.* Неорганические нанофториды и нанокomпозиты на их основе // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, вып. 12. С. 1193–1211.
35. *Аксенов Н. В.* Ионнообменное разделение Ti, Zr, Hf и Th в смешанных растворах HCl/HF: модельные эксперименты по идентификации синтеза и изучению свойств резерфордия // *Материалы XV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008»*. Химия. М., 2008.
36. *Урусов В. С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та, 1987.