

Verteilungschromatographie Seltener Erden mit Di-(2-äthylhexyl)-
phosphorsäure. I

Einfluß der Arbeitsbedingungen auf die Trennleistung der Säule

Von H. GROSSE-RUYKEN und J. BOSHOLM

Mit 10 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Unter Benutzung von radioaktiv indiziertem Europium wurden optimale Arbeitsbedingungen für eine Verteilungschromatographiesäule, die an silikonisiertem Silicagel adsorbierte Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure als stationäre Phase enthielt, ermittelt. Dabei wurde die Abhängigkeit der effektiven Bodenhöhe von der Beladung mit unverdünnter Alkylphosphorsäure, Elutionsgeschwindigkeit und -temperatur, Korngröße und Packungsdichte des Silicagels, Konzentration der in Toluol gelösten Alkylphosphorsäure und der als Elutionsmittel benutzten Salzsäure sowie der Belastung der Säule mit Europium untersucht.

Versuche zur Trennung Seltener Erden durch Verteilungschromatographie mit zwei flüssigen Phasen wurden erstmalig 1959 bekannt¹⁾. Dabei diente Tributylphosphat (TBP) als mobile und an Silicagel adsorbierte Salpetersäure als stationäre Phase. Das Ergebnis war aber noch unbefriedigend, da die Elutionskurven benachbarter Seltener Erden sich stark überschneiden. Bedeutend bessere Trennergebnisse wurden mit TBP (an silikonisiertem Kieselgur) als stationäre Phase erhalten²⁾.

Da bei der Extraktion mit TBP benachbarte Seltene Erden einen durchschnittlichen Trennfaktor von 1,8 besitzen³⁾, während dieser Wert bei Verwendung von Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP) 2,5 beträgt⁴⁾, wurden bald darauf verteilungschromatographische Trennungen Seltener

¹⁾ L. I. MARTYNYENKO, G. K. EREMIN u. A. I. KAMENEV, Z. neorg. Chim. 4, 263 (1959).

²⁾ S. SIEKIERSKI u. I. FIEDELIS, J. Chromatog. 4, 60 (1960); 5, 161 (1961).

³⁾ D. F. PEPPARD, G. W. DRISCOLL, R. J. SIRONEN u. S. McCARTY, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 326 (1957).

⁴⁾ D. F. PEPPARD, G. W. MASON u. J. L. MAIER, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 334 (1957).

Erden unter Verwendung von HDEHP durchgeführt⁵⁾⁶⁾⁷⁾, wobei jedoch keine systematischen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Trennleistung der benutzten Säulen von den Arbeitsbedingungen bekannt wurden.

Bei der Ausarbeitung einer leistungsfähigen Methode zur schnellen quantitativen Bestimmung benachbarter Seltener Erden untersuchten auch wir die Eignung von HDEHP zur Verteilungschromatographie, nachdem wir gefunden hatten, daß diese Verbindung gegenüber einer größeren Anzahl anderer Dialkylphosphorsäuren bei der Extraktion von Seltenen Erden relativ kleine Verteilungskoeffizienten besitzt⁸⁾. Als Träger wurde silikonisiertes Silicagel und als mobile Phase Salzsäure verwendet. Bei der Ermittlung optimaler Arbeitsbedingungen wurde als Maß für die Trennleistung der Verteilungschromatographiesäule die effektive Bodenhöhe (HETP) benutzt.

Experimentelles

Reagenzien: Alle Reagenzien wurden in p. a.-Qualität verwendet. Als Trägermaterial diente Kieselsäuregel „für chromatographische Zwecke“ des VEB Feinchemie Eisenach. Die HDEHP wurde durch Hydrolyse von Di-(2-äthylhexyl)-chlorophosphat⁹⁾ hergestellt und durch Verteilen des Natrium-Salzes zwischen Äther und Wasser, sowie der freien Säure zwischen Benzol und Glykol gereinigt¹⁰⁾.

Das mit ^{152/154}Eu indizierte Europium hatte eine spezifische Aktivität von 50 mc/g. Zur Untersuchung der Wirksamkeit der Kolonne in Abhängigkeit von der Belastung mit Seltenen Erden wurde spektralreines Europium eingesetzt.

Apparatur: Die mit einem Heizmantel umgebene chromatographische Säule aus Jenaer Gerätéglass hatte einen Durchmesser von 0,4 cm und eine Länge von 30 cm. Das Eluat wurde an einem Proportionalzählrohr vorbeigeleitet, die radioaktive Strahlung mit einem logarithmischen Impulsdichtemesser gemessen und von einem Kompensationsbandschreiber registriert¹¹⁾.

Herstellung der Säulenfüllung: Aus dem mit einer Schlagmühle zerkleinerten Silicagel wurden die Anteile mit einem Durchmesser von 0,2–0,03 mm ausgesiebt, einige Stunden bei 110 °C getrocknet, in einer Pulverflasche portionsweise mit insgesamt 1 ml Dimethyldichlorsilan pro 10 g Silicagel unter kräftigem Schütteln siliconisiert und anschließend einige Stunden auf 110 °C erwärmt. Mit Hilfe von Prüfsieben erfolgte dann die endgültige Fraktionierung in verschiedene Korngrößen.

Die zur Herstellung einer Säulenfüllung notwendige Menge siliconisierten Silicagels (1,0–1,5 g) wurde in einem Becherglas mit dem entsprechenden Volumen organischer Phase (0,6 ml/g Gel) verrührt, in Wasser aufgeschlämmt und mit einem Tropfer in die zuvor mit Wasser gefüllte Säule überführt.

⁵⁾ J. W. WINCHESTER, CF-60-3-158 (1960); NSA 15, 6045 (1962).

⁶⁾ T. B. PIERCE u. P. F. PECK, Nature 194, 4823 (1962); 195, 597 (1962).

⁷⁾ E. CERRAI u. C. TRETA, Energia Nucleare 9, 193 (1962); 9, 377 (1962).

⁸⁾ K. UHLIG, Dissertation, TU Dresden 1962.

⁹⁾ H. GROSSE-RUYKEN u. K. UHLIG, J. prakt. Chem. 18, 281 (1962).

¹⁰⁾ D. F. PEPPARD, J. R. FERRARO u. G. W. MASON, J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 231 (1958).

¹¹⁾ H. GROSSE-RUYKEN u. H. ROMMEL, Isotopentechnik 2, 166 (1962).

Für Arbeiten bei erhöhter Temperatur müssen alle Lösungen vorher durch Erwärmen entgast werden, da sonst die in der Säule entstehenden Gasblasen deren Wirksamkeit herabsetzen. Bei Benutzung von Säulen mit toluolischen HDEHP-Lösungen als stationäre Phase muß die zur Elution benutzte wäßrige Phase mit Toluol gesättigt werden, damit das Verdünnungsmittel nicht abgereichert wird und das Verteilungsverhältnis konstant bleibt.

Vor der ersten Beladung wurde die Säule mit 2,5 n HCl gewaschen (etwa 10 ml) und anschließend unter verdünnter Salzsäure (0,1–0,01 n) aufbewahrt.

Bestimmung der effektiven Bodenhöhe: Die Säule wurde mit Europium aus 0,05 n HCl beladen, wobei das Europium ein Verteilungsverhältnis von etwa 10^3 besitzt. Anschließend wurde unter den in Tab. 1 aufgeführten Bedingungen das Europium eluiert und aus der Peakform die effektive Bodenhöhe HETP (high equivalent theoretical plate) berechnet.

Auswertung: Die HETP-Werte ergaben sich bei Division der Säulenlänge L durch die Bodenzahl N.

$$\text{HETP} = \frac{L}{N}.$$

Die Bodenzahl N wurde aus der Elutionskurve (z. B. Abb. 10) unter Benutzung von Gl. (1) bestimmt¹²).

$$N = 8 \left(\frac{V}{h} \right)^2 \quad (1)$$

(V = Elutionsvolumen bis zum Peakmaximum, h = Peakbreite bei 1/e der Peakhöhe).

Alle Bodenhöhen (Ausnahme: Versuchsreihe 7, Tab. 1) wurden bei konstantem Verteilungsverhältnis des Eu ($K_D = 4$) bestimmt. Das Verteilungsverhältnis (K_D) erhält man ebenfalls aus der Elutionskurve

$$K_D = \frac{V - V_0}{V_{(\text{org.})}}$$

(V_0 = freies Kolonnenvolumen, $V_{(\text{org.})}$ = Volumen der adsorbierten organischen Phase).

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der HETP-Werte von K_D wurden außerdem die etwas anders definierten Bodenzahlen N' und N'' nach Gl. (2) und (3) bestimmt¹³¹⁴).

$$N' = 8 \frac{V(V - V_0)}{h^2} \quad (2)$$

$$N'' = 8 \frac{V(V - V_0)}{(h - h')^2} \quad (3)$$

(h' = Peakbreitenverzeichnung, graphisch aus der Abhängigkeit h von V zu ermitteln).

Ergebnisse

1. Einfluß der HDEHP-Beladung des Silicagel (Abb. 1)

Bei der Beladung gleicher Mengen Silicagel mit steigendem Volumen unverdünnter HDEHP hat die Bodenhöhe ein Minimum bei einer Beladung von 0,6 ml HDEHP/g Gel. Das Ansteigen der Bodenhöhe bei geringerer

¹²) F. W. CORNISH, *Analyst* **83**, 634 (1958).

¹³) D. W. SIMPSON u. R. M. WHEATON, *Chem. Engng. Progr.* **50**, 45 (1954).

¹⁴) H. ΗΡΑΠΙΑ u. E. LEIBNITZ, *Z. physik. Chem.* **217**, 273 (1961).

HDEHP-Beladung ist darauf zurückzuführen, daß dabei die Belastung der Säule durch das aufgegebene Europium von 0,12% auf 0,72% ihrer Kapazität ansteigt. Der hier gefundene Anstieg ergab sich auch bei der Untersuchung des Einflusses der Europium-Menge auf die Bodenhöhe (Abb. 8).

In diesem Zusammenhang ist die Feststellung interessant, daß bei Berechnung der Bodenhöhe aus Bodenzahlen, die auf die gleiche Alkylphosphorsäuremenge bezogen sind (N/V_{HDEHP}), bis zu einer Beladung von $\leq 0,6$ ml HDEHP/g Silicagel annähernd konstante Werte erhalten wurden (Abb. 1).

Bei Beladungen mit mehr als 0,6 ml HDEHP/g Silicagel bleibt das Silicagel nach dem Beladen feucht und backt beim Aufschlämmen zusammen, wodurch ebenfalls ein Ansteigen der Bodenhöhe eintritt.

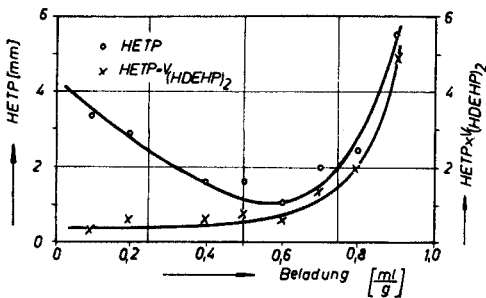


Abb. 1. Bodenhöhe in Abhängigkeit von der HDEHP-Beladung des Silicagels

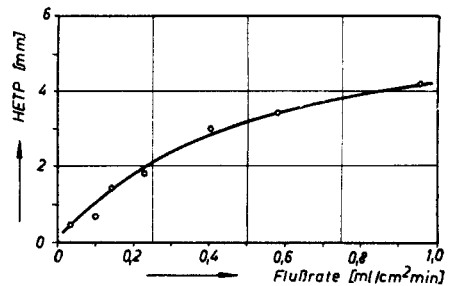


Abb. 2. Bodenhöhe in Abhängigkeit von der Elutionsgeschwindigkeit

2. Einfluß der Elutionsgeschwindigkeit (Abb. 2)

Bei Änderung der Elutionsgeschwindigkeit ergab sich erwartungsgemäß, daß mit abnehmender Flußrate die Bodenhöhe auch abnimmt. Um aber den Zeitaufwand bei der Trennung mehrerer Seltener Erden nicht zu groß werden zu lassen, ist es nicht ratsam, eine Flußrate unter $0,3 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ anzuwenden.

3. Einfluß der Elutionstemperatur (Abb. 3)

Die bei verschiedenen Elutionsgeschwindigkeiten untersuchte Abhängigkeit des HETP-Wertes von der Temperatur zeigte eine relativ starke Abnahme der Bodenhöhe bei einer Temperatursteigerung von 20° auf 40°C , während der Übergang auf 60°C nur noch einen geringen Einfluß hatte. Zur Schonung der hydrolysisierbaren HDEHP wurde bei späteren Versuchen eine Säulentemperatur von 40°C gewählt.

Die Abnahme des HETP-Wertes kommt durch das Ansteigen des Diffusionskoeffizienten des Europiums und eine dadurch beschleunigte Gleichgewichtseinstellung zustande¹⁵⁾.

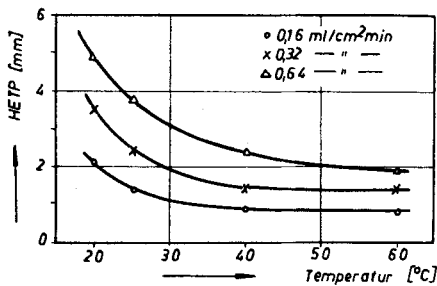


Abb. 3. Bodenhöhe in Abhängigkeit von der Elutionstemperatur

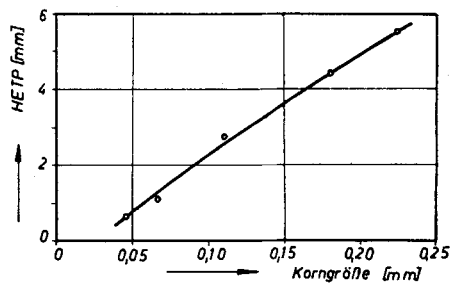


Abb. 4. Bodenhöhe in Abhängigkeit von der Korngröße des Silicagels

4. Einfluß der Korngröße des Silicagels (Abb. 4)

Bei Beladung von Silicagel verschiedener Korngrößen mit gleichen Volumina HDEHP wurde gefunden, daß mit abnehmender Korngröße die Bodenhöhe ebenfalls abnimmt, da die Gleichgewichtseinstellung in kürzerer Zeit erfolgt. Allerdings nimmt mit abnehmendem Kornradius des Trägers der Strömungswiderstand in der Säule zu, so daß die Elution unter erhöhtem Druck durchgeführt werden muß.

5. Einfluß der Dichte der Säulenfüllung (Abb. 5)

Wenn man 1 g Silicagel unter verschieden hohem Druck absitzen läßt, kann man Füllhöhen zwischen 29 cm und 16 cm erhalten. Die kleinsten Werte der Bodenhöhe wurden bei einer Füllhöhe von etwa 20 cm erhalten und mit einem Überdruck von etwa 300 Torr beim Einschlämmen der Säule erreicht. Als Abszisse wurde in Abb. 5 die Packungsdichte¹⁶⁾ gewählt:

$$\text{Packungsdichte} = 1 - \frac{\text{Zwischenkornvolumen}}{\text{Säulenvolumen}} = 1 - A.$$

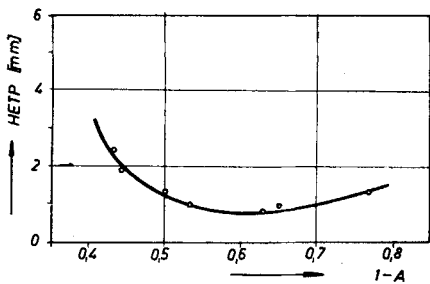


Abb. 5. Bodenhöhe in Abhängigkeit von der Packungsdichte

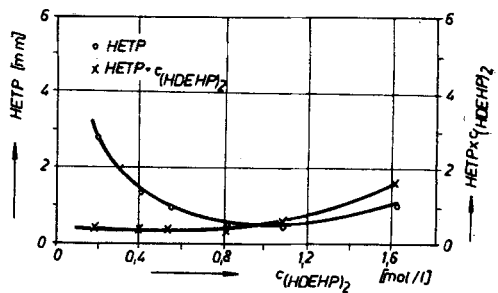


Abb. 6. Bodenhöhe in Abhängigkeit von der Konzentration der HDEHP

¹⁵⁾ W. PIPPEL u. J. BOSHOLM, unveröffentlicht.

¹⁶⁾ F. HELFFERICH, Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Weinheim 1959.

6. Einfluß der Verdünnung der HDEHP (Abb. 6)

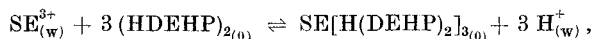
Je 1 g Silicagel wurde mit 0,6 ml toluolischer HDEHP-Lösung unterschiedlicher Konzentration beladen. Die Bodenhöhe hatte dann bei 50proz. Verdünnung (0,81 Mol/l (HDEHP)₂) ein Minimum.

Das Absinken der Bodenhöhe mit zunehmender Verdünnung beruht auf der Erhöhung des Diffusionskoeffizienten des Europiums beim Phasenübergang¹⁷⁾ und einer damit verbundenen schnelleren Gleichgewichtseinstellung. Das anschließende Ansteigen des HETP-Wertes bei weiterer Verdünnung ist auf die zunehmende Belastung der Säule mit Europium von etwa 0,1% der Säulenkapazität bei unverdünnter HDEHP auf fast 1% bei Beladung mit 0,2 molarer (HDEHP)₂ zurückzuführen, wodurch die Bodenhöhe etwa auf den doppelten Wert ansteigt (vgl. Abb. 8).

Die aus der normierten Bodenzahl N/C_{HDEHP} bestimmte Bodenhöhe nimmt bis zu 50proz. Verdünnung ab und bleibt bei weiterer Verdünnung nahezu konstant.

7. Einfluß der HCl-Konzentration (Abb. 7)

Da das Verteilungsverhältnis bei der Extraktion Seltener Erden mittels HDEHP mit der 3. Potenz der H⁺-Konzentration der wäßrigen Phase abnimmt,



ließ sich durch Änderung der zur Elution benutzten HCl-Konzentration die Abhängigkeit der Bodenhöhe vom Verteilungsverhältnis bestimmen. Dabei wurde gefunden, daß der unter Verwendung von N und N' berechnete HETP-Wert (Gln. (1) und (2)) mit zunehmendem Verteilungsverhältnis zuerst stark abnimmt, bei großen K_D -Werten aber einem Grenzwert zustrebt. Bei Benutzung von N'' (Gl. (3)) wird für die Bodenhöhe ein von K_D unabhängiger Wert erhalten, der dem bei sehr hohem Verteilungsverhältnis unter Verwendung von N bzw. N' berechneten HETP-Wert entspricht.

Daraus ergibt sich, daß man zum Vergleich von Bodenhöhen, die in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen bestimmt wurden, unbedingt bei konstantem K_D arbeiten muß, wenn man Gln. (1) oder (2) zur Auswertung benutzt, was bei den vorliegenden Untersuchungen auch gemacht wurde.

Bei Benutzung der Gl. (3) ist das nicht nötig, doch sind zu ihrer Auswertung wenigstens zwei Messungen bei unterschiedlichem K_D notwendig.

Da bei der Trennung mehrerer Seltener Erden die Peakbreite der einzelnen Fraktionen für deren Reinheitsgrad ausschlaggebend ist, und diese sich

¹⁷⁾ J. BOSHOLM u. W. PIPPEL, Z. phys. Chem. (im Druck).

mit K_D ändert, wird man optimale HETP-Werte in Abhängigkeit von K_D unter Verwendung von N bzw. N' suchen und somit bei möglichst hohen Verteilungskoeffizienten Trennungen durchführen. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß mit zunehmendem K_D das Elutionsvolumen und damit der Zeitaufwand wächst. Es ist darum vorteilhaft, bei K_D -Werten zwischen 5–10 zu trennen, weil in diesem Gebiet die Änderung des HETP-Wertes nur noch gering ist.

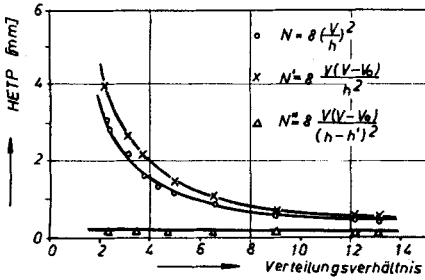


Abb. 7. Bodenhöhe in Abhängigkeit vom Verteilungsverhältnis

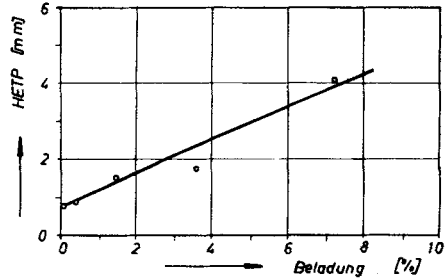


Abb. 8. Bodenhöhe in Abhängigkeit von der Europium-Menge

8. Einfluß der Europium-Menge (Abb. 8 u. 9)

Das Verteilungsverhältnis sinkt mit steigender Europium-Beladung der Säule, bedingt durch die Erniedrigung der freien HDEHP-Konzentration. Gleichzeitig wird das für die Beladung mit Europium benötigte Säulenvolumen größer, woraus sich steigende Bodenhöhen ergeben (Abb. 8). In Abb. 9 ist die Form der eluierten Peaks in Abhängigkeit von der Europium-Menge dargestellt. Man erkennt, daß durch die Abnahme der freien HDEHP-Konzentration vor allem die Vorderfront der Peaks verschoben ist.

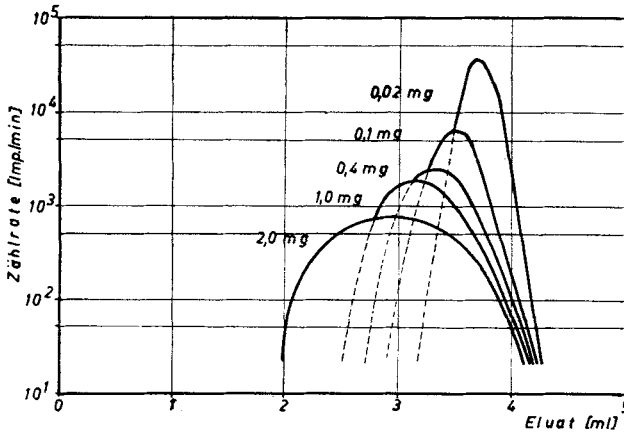


Abb. 9. Einfluß der Europium-Menge auf die Form der Elutionskurve

9. Optimale Arbeitsbedingungen

In Tab. 1 sind die Arbeitsbedingungen der einzelnen Versuchsreihen zusammengestellt und die in jeder Reihe erreichte minimale Bodenhöhe angegeben. Aus den erhaltenen Abhängigkeiten wurden optimale Arbeitsbedingungen zur Herstellung einer Säule ausgewählt und diese getestet. Aus der Elutionskurve (Abb. 10) ergaben sich nach Gl. (1) 700 effektive Böden, d. h. bei einer Säulenlänge von 24 cm betrug die Höhe eines effektiven Bodens 0,35 mm. Die Säule hat sich bei der analytischen Trennung benachbarter Seltener Erden ausgezeichnet bewährt¹⁸⁾.

Tabelle 1
Arbeitsbedingungen bei den Versuchen zur Ermittlung
der günstigsten Bodenhöhe

Arbeitsbedingung	Versuchsreihe bzw. Abb.-Nr.								optimale Bedingungen
	1	2	3	4	5	6	7	8	
Beladung (ml HDEHP/gGel)	va	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Flußrate (ml/cm ² min)	0,2	va	0,2	0,3	0,3	0,5	0,6	0,6	0,3
Temperatur (°C)	25	25	va	40	40	40	40	40	40
Korngröße (mm)	0,09	0,09	0,09	va	0,09	0,05	0,07	0,09	0,05
Packungsdichte	0,4	0,4	0,4	0,4	va	0,4	0,4	0,4	0,4
$c_{(\text{HDEHP})_2}$ Mol/l	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62	va	0,81	0,81	0,81
Verteilungsverhältnis	4	4	4	4	4	4	va	4	8
Belastung (% der Kapazität)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	va	0,1
HETP _{min} (mm)	1,0	0,39	0,84	0,62	0,84	0,54	0,49	0,80	0,35

(va = variierter Parameter).

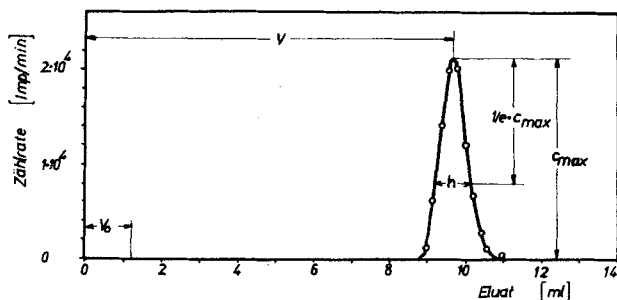


Abb. 10. Elutionskurve von Europium unter optimalen
Arbeitsbedingungen

10. Berechnung des HETP-Wertes

Aus den Untersuchungsergebnissen über den Einfluß der Arbeitsbedingungen auf den HETP-Wert ist zu erkennen, daß die Abhängigkeiten bei der

¹⁸⁾ J. BOSCHOLM, Dissertation, TU Dresden 1963.

Verteilungschromatographie denen der Ionenaustauschchromatographie sehr ähnlich sind.

Es wurde darum versucht, nach der von GLUECKAUF¹²⁾ 19) für die Ionenaustauschchromatographie abgeleitete Gl. (4) den HETP-Wert für die benutzte Verteilungschromatographie-Säule zu berechnen.

$$\text{HETP} = 4r + \frac{K_D}{(K_D + f)^2} \frac{0,142 r^2 F}{D_m} + \frac{(K_D)^2}{(K_D + f)^2} \frac{0,266 r^2 F}{D_s(1 + 70 r F)} \quad (4)$$

Kornradius	r	0,025 mm
Verteilungsverhältnis	K _D	2 bzw. 20
Zwischenkornvolumen pro ml Säulenfüllung	f	0,4
Flußrate	F	0,5 ml/cm ² · min
Diffusionskoeffizient in der stationären Phase	D _s	2 · 10 ⁻⁶ cm ² /sec ¹⁷⁾
Diffusionskoeffizient in der mobilen Phase	D _m	1 · 10 ⁻⁵ cm ² /sec ¹⁷⁾

Dabei ergeben sich die in Tab. 2 aufgeführten HETP-Werte, die nach Gln. (1) bis (4) berechnet wurden in Abhängigkeit von K_D.

Tabelle 2
Vergleich der nach Gln. 1—4 berechneten HETP-Werte in Abhängigkeit vom K_D

K _D	(1)	(2)	(3)	(4)
2	3,5	4,6	0,15	0,119
20	0,26	0,30	0,15	0,113

Während die Übereinstimmung zwischen dem berechneten HETP-Wert (Gl. (4)) und dem aus der Elutionskurve unter Verwendung von Gl. 3 ermittelten Wert bei beiden Verteilungsverhältnissen recht gut ist, nähern sich die nach Gln. (1) und (2) ermittelten HETP-Werte, die bei der Durchführung von Trennungen maßgebend sind, erst bei hohen Verteilungsverhältnissen dem berechneten Wert. Eine experimentelle Bestimmung optimaler Arbeitsbedingungen ist daher z. Z. der Berechnung vorzuziehen.

¹⁹⁾ E. GLUECKAUF, AERE-e/R-1356 (1957).

Dresden, Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie und Institut für Anwendung radioaktiver Isotope der Technischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1963.