

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

Trennung von Modellgemischen

Von JÜRGEN BOSHOLM und HEINZ GROSSE-RUYKEN

Mit 11 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Aus den bei der Trennung von Seltenen Erdmischungen an einer mit Di(2-äthylhexyl)-phosphorsäure beladenen Säule gewonnenen Elutionskurven wurden die Trennfaktoren für benachbarte Seltene Erden sowie die Abhängigkeit der Verteilungsverhältnisse von der Konzentration der als Elutionsmittel benutzten Salzsäure berechnet und annähernd die gleichen Werte wie bei der flüssig-flüssig-Extraktion gefunden. Unter Berücksichtigung des mittleren Trennfaktors für benachbarte Seltene Erden wurde dann eine Anordnung konstruiert, die es erlaubt, die Konzentration der Salzsäure im Verlauf der Elution so zu ändern, daß jede Seltene Erde die Trennsäule mit dem gleichen Verteilungsverhältnis verläßt. Mit dieser Anordnung ist eine Trennung aller Lanthaniden möglich.

Nachdem von uns optimale Bedingungen für den Betrieb einer mit Di(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) beladenen Silicagelsäule ermittelt worden waren¹⁾, sollte versucht werden, durch Aufnahme von Elutionskurven die Verteilungsverhältnisse K_D für die einzelnen Seltenen Erden und ihre Abhängigkeit von der Säurekonzentration des Elutionsmittels zu bestimmen. Wir versprachen uns von dieser kinetischen Methode der K_D -Wert-Bestimmung zuverlässigere Ergebnisse als aus Extraktionsversuchen mit zwei flüssigen Phasen, weil sie den Bedingungen, unter denen eine Trennung durchgeführt wird, weitgehend entspricht. Außerdem können bei einer Elution gleichzeitig die Verteilungskoeffizienten für mehrere Elemente bestimmt werden, was sich günstig auf die Genauigkeit der zu ermittelnden Trennfaktoren auswirkt. An Hand der erhaltenen K_D -Werte sollten Elutionsbedingungen geschaffen werden, die eine wirksame Trennung sämtlicher Lanthaniden in relativ kurzer Zeit ermöglichen.

¹⁾ H. GROSSE-RUYKEN u. J. BOSHOLM, J. prakt. Chem. **25**, 79 (1964).

Vor kurzem sind mehrere Arbeiten publiziert worden²⁾³⁾⁴⁾, aus denen hervorgeht, daß eine verteilungschromatographische Trennung aller Lanthaniden unter Benutzung von HDEHP nur bei Anwendung eines Konzentrationsgradienten für das Elutionsmittel (Salz- bzw. Perchlorsäure) möglich ist. Dieser Gradient wurde in dem einen Fall halbkontinuierlich²⁾ und in dem anderen diskontinuierlich³⁾ eingestellt, während PIERCE und PECK⁴⁾ keine Angaben über seine Einstellung machen. Ziel unserer Untersuchungen war die Konstruktion einer Anordnung zur kontinuierlichen Erhöhung der Säurekonzentration, die ohne Unterbrechung der Elution eine Trennung aller Lanthaniden ermöglicht.

Experimentelles

Die benutzte Säule wurde bereits beschrieben¹⁾. Säulenfüllung: 1,5 g Silicagel, 0,03 bis 0,06 mm Korngröße, mit 0,9 ml toluolischer HDEHP-Lösung (1:1) beladen. Elutionstemperatur: 40 °C, Elutionsgeschwindigkeit 0,5 ml/cm² · min. Elutionsmittel: verdünnte Salzsäure. Belastung der Säule: kleiner 1% ihrer Kapazität für Seltene Erden.

Die Beladung der Trennsäule mit Seltenen Erden wurde bei Verteilungsverhältnissen von etwa 10³, d. h. aus 0,01–0,1 m Salzsäure durchgeführt. Von jeder Seltenen Erde wurden bei den Gruppentrennungen 50–100 µg und bei der Trennung aller Lanthaniden etwa 25 µg eingesetzt.

Zur Bestimmung der Trennergebnisse wurde das Eluat in Fraktionen von 10 bzw. 20 Tropfen aufgefangen (Fraktionssammler des VEB Apparatebau Potsdam-Babelsberg). Der Seltene Erdgehalt der einzelnen Fraktionen wurde spektrophotometrisch unter Verwendung von Arsenazo I bestimmt⁵⁾. Das Verhalten von Promethium wurde durch Messung der Aktivitätsverteilung von ¹⁴⁷Pm (eingesetzte Aktivität etwa 1 µe) bestimmt.

Das Verteilungsverhältnis K_D wurde aus den Elutionskurven mittels Gl. (1) berechnet.

$$K_D = \frac{V - V_0}{V_{(org)}} \quad (1)$$

(V = Elutionsvolumen bis zum Peakmaximum, V_0 = freies Säulenvolumen, $V_{(org)}$ = Volumen der adsorbierten organischen Phase.)

Der Trennfaktor β ergibt sich als Quotient zweier Verteilungsverhältnisse ($\beta = K_{D_1}/K_{D_2}$).

Die aus Piacryl hergestellten Gefäße zur Einstellung des Säuregradienten bei der Trennung aller Lanthaniden zeigt Abb. 1. Die Form des Vorratsgefäßes wurde nach Gl. (2) berechnet⁶⁾, wobei für das Mischgefäß eine zylindrische Form vorgegeben wurde.

$$c_2 = c_1 - (c_1 - c_{20}) \left(1 - \frac{v}{V_{10} + V_{20}} \right)^k \quad (2)$$

(c_2 = Konzentration im Mischgefäß, c_1 = Konzentration im Vorratsgefäß, c_{20} = Ausgangskonzentration im Mischgefäß, V_{10} , V_{20} = Ausgangsvolumina im Vorrats- bzw. Mischgefäß, $k = V_1/V_2$ = Verhältnis der Volumina im Vorrats- und Mischgefäß bei v aus dem Mischgefäß geflossenen Volumeneinheiten).

²⁾ E. CERRAI u. C. TESTA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 1045 (1963).

³⁾ J. W. WINCHESTER, *J. Chromatog.* **10**, 502 (1963).

⁴⁾ T. B. PIERCE u. P. F. PECK, *Nature* **194**, 4823 (1962); **195**, 597 (1962).

⁵⁾ J. S. FRITZ, M. J. RICHARD u. W. J. LAUE, *Analyt. Chem.* **30**, 1776 (1958).

⁶⁾ B. DRAKE, *Arkiv kemi* **8**, 189 (1955); P. LEBRETON, *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 2188.

Im Mischgefäß wurde die aus dem Vorratsgefäß nachfließende Lösung durch einen Magnetrührer verteilt. Die Verbindung zwischen den Gefäßen und zur Säule erfolgte mit Polyäthylenschlauch. Da die Trennungen unter Anwendung eines Überdrucks durchgeführt wurden, waren beide Gefäße über ein T-Stück mit einer Hg-Niveaueinrichtung verbunden. Das Vorratsgefäß wurde mit 4,0 HCl (c_1) und das Mischgefäß mit 0,1 n HCl (c_{20}) gefüllt.

Ergebnisse

Trennung von Seltenen Erdgruppen durch Elution mit konstanter HCl-Konzentration

Wie man an den Abb. 2–8 erkennt, lassen sich Gruppen benachbarter Seltener Erden durch Elution mit Salzsäure entsprechender Konzentration gut trennen. Aus dem Peakabstand ergibt sich bereits qualitativ, daß die Trennfaktoren für benachbarte Seltene Erden nicht konstant sind. Während bei den Gruppen Nd–Pm–Sm und Ho–Er–Tm der Abstand von einem Elutionspeak zum nächsten zunimmt, wie es bei konstantem Trennfaktor zu erwarten ist, bleiben bei anderen Gruppen, z. B. Ce–Pr–Nd, Sm–Eu–Gd und Tm–Yb–Lu die Peakabstände annähernd konstant und nehmen bei der Gruppe La–Ce–Pr sogar ab. Daraus kann man sofort auf beträchtlich kleinere Trennfaktoren $\beta_{Nd/Pr}$ gegenüber $\beta_{Pr/Ce}$ sowie $\beta_{Gd/Eu}$ gegenüber $\beta_{Eu/Sm}$ usw. schließen. Durch genaueren Vergleich der Elutionsvolumen (K_D -Berechnung) erkennt man, daß trotz zunehmenden

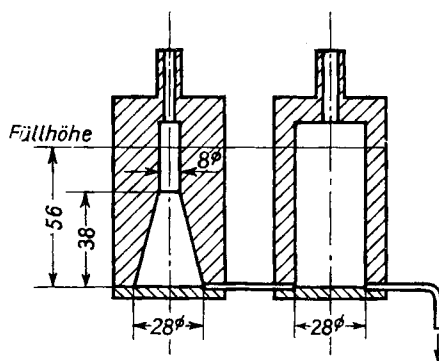


Abb. 1. Gefäße zur Einstellung des Säuregradienten bei der Trennung aller Lanthaniden (Zahlenangaben in mm)

Tabelle 1

Trennfaktoren bei der Trennung benachbarter Seltener Erdgruppen

Nr. der Abb.	Elemente	HCl-Konzentration mol/l	Trennfaktoren	
			Verteilungs- chromatographie	Extraktion ⁷⁾
2	La–Ce–Pr–Nd	0,09	3,1–1,7–1,4	2,98–2,05–1,38
3	Nd–Pm–Sm	0,21	2,3–2,2	2,16–3,05
4	Sm–Eu–Gd	0,31	2,2–1,6	1,90–1,43
5	Gd–Tb–Dy	0,80	4,4–2,2	4,93–2,11
6	Dy–Ho–Y	1,05	2,0–1,5	1,94–1,65
7	Ho–Er–Tm	1,50	2,5–2,5	2,25–2,49
8	Tm–Yb–Lu	2,50	2,7–1,8	3,09–1,86

⁷⁾ T. B. PIERCE u. P. F. PECK, *Analyt* 88, 217 (1963).

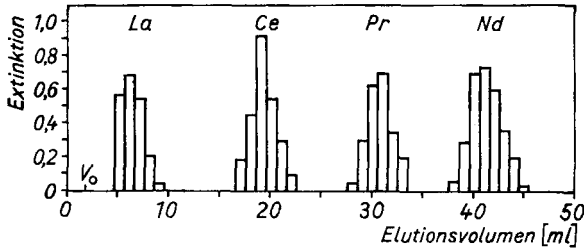


Abb. 2. La—Ce—Pr—Nd

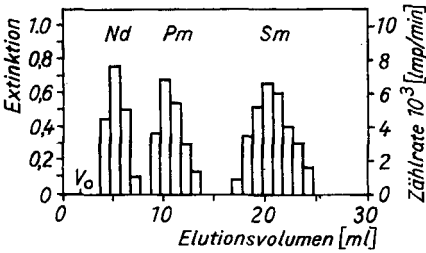


Abb. 3. Nd—Pm—Sm

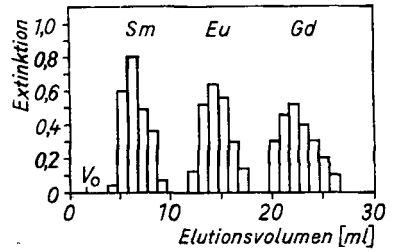


Abb. 4. Sm—Eu—Gd

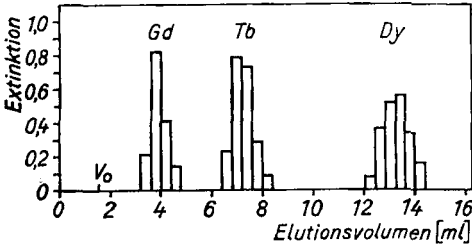


Abb. 5. Gd—Tb—Dy

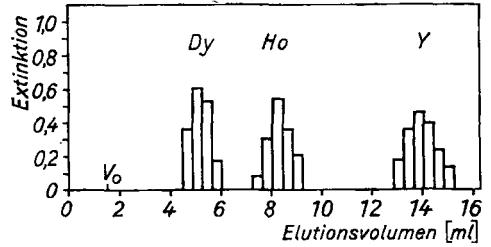


Abb. 6. Dy—Ho—Y

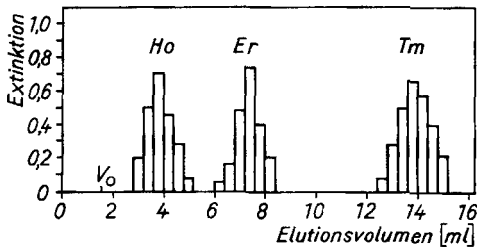


Abb. 7. Ho—Er—Tm

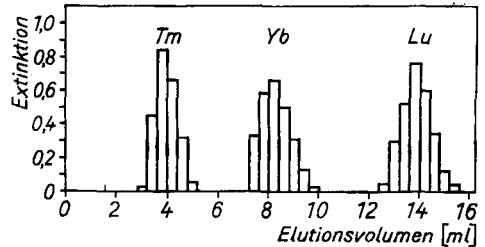


Abb. 8. Tm—Yb—Lu

Abb. 2—8. Elutionskurven bei der Trennung benachbarter Seltener Erdgruppen unter Verwendung konstanter HCl-Konzentration. (V_0 = freies Kolonnenvolumen)

Peakabstandes die Trennfaktoren $\beta_{Tb/Gd}$ größer als $\beta_{Dy/Tb}$ und $\beta_{Ho/Dy}$ größer als $\beta_{Y/Ho}$ sind. Durch Vergleich der Elutionskurven für die Gruppen La—Ce—Pr—Nd und Dy—Ho—Y ergibt sich, daß trotz der zum Teil kleinen Trennfaktoren mit einer etwas höheren HCl-Konzentration die Trennung der La- bis Nd-Fractionen in einem Gesamtvolumen von 15—20 ml möglich sein muß.

Die bei den in Abb. 2—8 dargestellten Trennungen benutzte Salzsäurekonzentration zeigt Tab. 1. Unter den hier angegebenen Bedingungen ist es auch möglich, von einer mit einem Gemisch aller Seltenen Erden beladenen Säule eine jeweils interessierende Gruppe abzutrennen (z. B. Sm—Eu—Gd mit 0,3 m HCl)⁸⁾. Solange die Säule mit Seltenen Erden nicht überladen wird, erfolgt bei dem hier gewählten Beispiel zuerst die Elution der Summe La . . . Pm unmittelbar nach dem freien Kolonnenvolumen, dann folgen als isolierte Peaks Sm, Eu, Gd, während die anschließenden Lanthaniden mit immer größer werdenden Abständen eluiert werden. Entsprechende Betrachtungen lassen sich nicht nur für die in Abb. 2—8 aufgeführten Gruppen, sondern auch für andere Gruppenkombinationen durchführen.

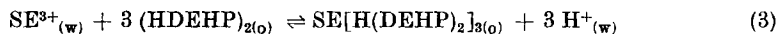
Mit Hilfe von Abb. 9 kann die Lage der einzelnen SE-Peaks im Eluat in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration und damit eine zur Elution günstige Säurekonzentration ermittelt werden. Außerdem kann man bei unbekanntem Gemischen aus der Lage der Peaks auf die Ordnungszahl des Elementes schließen.

Verteilungsverhältnisse und Trennfaktoren

In Abb. 9 sind die mittels Gl. (1) bestimmten Verteilungsverhältnisse K_D in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration der wäßrigen Phase aufgetragen. Aus der logarithmischen Darstellung ergibt sich für die Neigung

$$\frac{d \log K_D}{d \log [H^+]}$$

ein Wert von -3 , wie aus der Reaktionsgleichung (3)



zu erwarten ist. Interessant ist, daß die numerischen Werte für K_D , die aus den Elutionskurven ermittelt wurden, mit den Werten übereinstimmen, die bei der Verteilung Seltener Erden zwischen einer toluolischen HDEHP-Lösung und einer wäßrigen HCl-Lösung gefunden wurden⁹⁾.

Da sich bei logarithmischer Darstellung der Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses der Seltenen Erden von der Salzsäurekonzentration parallele Geraden ergeben, folgt daraus, daß die Trennfaktoren unter diesen

⁸⁾ G. HROSSE-RUYKEN u. G. WAGNER, unveröffentlicht.

⁹⁾ G. HROSSE-RUYKEN u. E. HERRMANN, unveröffentlicht.

Bedingungen konstant sind. Aus dem unterschiedlichen Abstand der Parallelen ergibt sich außerdem, daß die Trennfaktoren, die in Tab. 1 aufgeführt und Literaturwerten, die durch flüssig-flüssig-Extraktion erhalten wurden⁷⁾, gegenübergestellt sind, für benachbarte Seltene Erden nicht konstant sind.

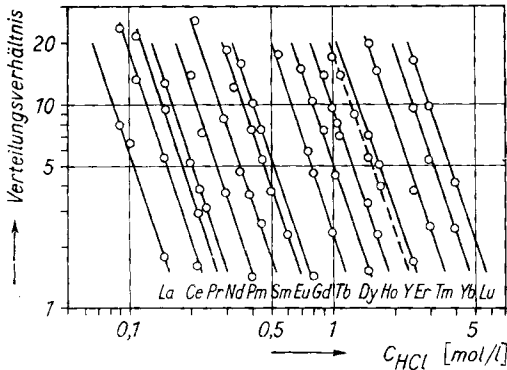


Abb. 9. Verteilungsverhältnis K_D der Seltene Erden in Abhängigkeit von der HCl-Konzentration

Der größte Trennfaktor besteht zwischen Tb und Gd ($\beta = 4,7$) und der kleinste Trennfaktor zwischen Nd und Pr ($\beta = 1,4$). Als mittlerer Trennfaktor $\beta = \sqrt[14]{D_{Lu}/D_{La}} = \sqrt[14]{7,67 \cdot 10^4}$ wird ein Wert von 2,24 gefunden.

Das Yttrium erscheint bei der Elution zwischen Ho und Er. Der Trennfaktor $\beta_{Y/Ho}$ ist größer als $\beta_{Er/Y}$ (Tab. 1).

Trennung von Lanthaniden durch Gradientelution

Wegen der mit zunehmender Kernladungszahl schnell ansteigende Verteilungsverhältnisse und damit Elutionsvolumen, ist die Trennung einer größeren Zahl bzw. aller Seltener Erden durch Elution mit konstanter HCl-Konzentration nicht möglich. Zur Lösung dieser Aufgabe muß die Säurekonzentration der wäßrigen Phase während der Elution erhöht werden. Bei

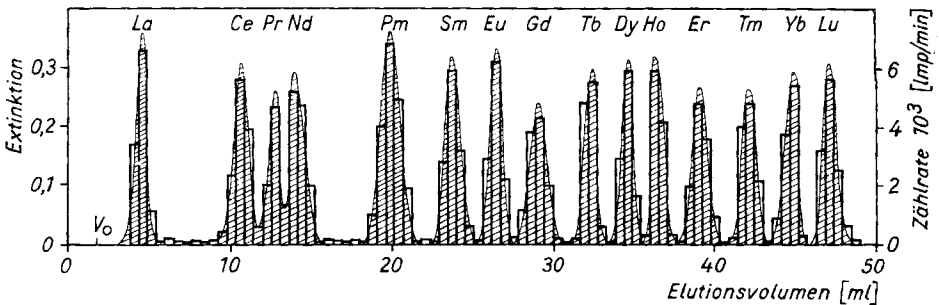


Abb. 10. Elutionskurve für alle Lanthaniden unter Anwendung eines kontinuierlichen Säuregradienten

Benutzung der in Abb. 1 dargestellten Anordnung konnten die Elemente La ··· Lu getrennt werden (Abb. 10), wobei sich jede SE-Fraktion in einem Volumen von 3–5 ml befand und das Gesamtelutionsvolumen etwa 48 ml betrug. Die Elution ließ sich in 11 Stunden durchführen.

Der Säuregradient wurde so gewählt, daß alle Lanthaniden mit dem gleichen Verteilungsverhältnis ($K_D = 5$) die Säule verlassen. In Abb. 11 ist die für diesen K_D -Wert notwendige Säurekonzentration in Abhängigkeit von der Ordnungszahl aufgetragen. Der Abszisse ist ein Volumenmaßstab unterlegt, der für jedes Element ein Elutionsvolumen von 3 ml vorsieht, so daß das Gesamtelutionsvolumen ($V_{10} - V_{20}$) 45 ml beträgt. Durch diese Darstellung erhält man die zur Auswertung von Gl. (2) notwendigen Werte für c_2 (Ordinate) in Abhängigkeit von v (Abszisse). Die Werte c_1 und c_{20} sind die zur Elution von Lu und La vorgesehenen HCl-Konzentrationen.

Aus Abb. 10 geht hervor, daß der Säuregradient in erster Näherung richtig berechnet wurde. Die teilweise Peak-Überschneidung bei den Elementen Ce—Pr—Nd ist durch den gegenüber dem Mittelwert stark verringerten Trennfaktor $\beta_{Pr/Ce}$ und $\beta_{Nd/Pr}$ bedingt. Da jedoch zwischen der La- und Ce-, sowie zwischen der Nd- und Pm-Fraktion ein größeres SE-freies Elutionsvolumen vorhanden ist, dürfte es durch geringe Abänderung der Gradientenordnung möglich sein, die Elemente Ce—Pr—Nd bei gleichbleibendem Gesamtelutionsvolumen noch besser voneinander zu trennen.

Der Vorteil der Seltenen Erdtrennung durch Verteilungschromatographie unter Verwendung von HDEHP gegenüber der häufig benutzten Trennung unter Verwendung von Kationenaustauschern und α -Oxyisobuttersäure als Elutionsmittel besteht darin, daß einerseits höhere Trennfaktoren für benachbarte Seltene Erden vorhanden sind und zum anderen das Eluat keine für die Weiterverarbeitung störenden Komplexbildner enthält.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 16. November 1963.

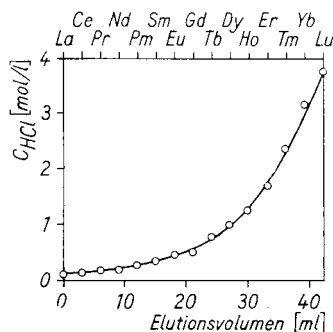


Abb. 11. Säurekonzentration des Elutionsmittels in Abhängigkeit vom Elutionsvolumen für die Trennung aller Lanthaniden unter Verwendung eines kontinuierlichen Gradienten ($K_D = 5$)