

CHROM. 3763

BEITRAG ZUR TRENNUNG VON SELTENERDEN DURCH EXTRAKTIONS-
CHROMATOGRAPHIE MIT Di(2-ÄTHYLHEXYL)PHOSPHORSÄURE (HDEHP)

I. SILICAGEL ALS TRÄGERMATERIAL FÜR DIE STATIONÄRE PHASE*

ECKHARD HERRMANN

*Technische Universität Dresden, Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie**,
Dresden (D.D.R.)*

(Eingegangen am 28. August 1968)

SUMMARY

A contribution to the separation of rare earths by extraction chromatography with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP). I. Silica gel as a support material for the stationary phase

Hydrophobised silica gel was used as support material for extraction chromatographic separations of rare earths with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (HDEHP). Columns with a capacity of 0.8 mequiv. per ml of column and a "height equivalent of one theoretical plate" of $H \leq 0.1$ mm for europium and gadolinium were obtained. H is independent of the type of silica gel when its mean pore diameter is ≥ 35 Å, and is also nearly independent of the amount of HDEHP used, as long as the silica gel only absorbs the dialkylphosphoric acid so that a dry powder is produced again after absorption. Examples of separation show the efficiency of the columns obtained.

EINLEITUNG

Bei der Analyse reiner Seltenerdpräparate ergibt sich häufig die Notwendigkeit einer Voranreicherung der Spurenverunreinigungen. Zu derartigen Makro-Mikrotrennungen, aber auch zur Bestimmung der radiochemischen Reinheit von Seltenerdpräparaten wird immer häufiger die Extraktionschromatographie unter Verwendung von Di(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) als Extraktionsmittel eingesetzt¹⁻⁵.

Voraussetzung guter Ergebnisse ist, dass eine leistungsfähige Trennsäule zur Verfügung steht. Das Trennvermögen der benutzten Kolonnen wird nicht nur von den relativ grossen Trennfaktoren, die mit Hilfe dieses Extraktionsmittels erzielt werden, bestimmt, sondern auch ganz entscheidend durch die kinetischen Verhält-

* Vorgetragen auf der radioanalytischen Konferenz in Starý Smokovec, 23.-26.4.1968.

** Die dieser Arbeit zugrundeliegenden experimentellen Untersuchungen wurden im Vereinigten Institut für Kernforschung in Dubna durchgeführt.

nisse innerhalb der Kolonnenpackung. Letztere hängen u.a. vom verwendeten Trägermaterial für die stationäre Phase ab. Von den bisher eingesetzten Trägermaterialien Polystyrol-Divinylbenzol⁶, Aluminiumoxid⁷, Teflon⁸, Corvic⁹, Cellulose¹⁰, Kel-F¹¹, silikonisierte Kieselgur^{12,13} und silikonisiertes Silicagel¹⁴ wurden die besten Trennergebnisse mit den hydrophobierten Kieselsäurexerogelen erzielt.

Systematische Untersuchungen, optimale Arbeitsbedingungen zu finden, die von GROSSE-RUYKEN UND BOSHOLM¹⁴ sowie SIEKIERSKI UND SOCHACKA^{13,15} durchgeführt wurden, lieferten hinsichtlich der verwendbaren HDEHP-Menge unterschiedliche Ergebnisse. Ausserdem blieb die Frage offen, wie Materialeigenschaften des verwendeten Kieselsäuregels die Säulenqualität beeinflussen. Ziel vorliegender Untersuchung sollte sein, leistungsfähige Kolonnen hoher Kapazität zu erhalten, die auch den Einsatz von Makromengen Seltener Erden zur Lösung obengenannter Aufgaben gestatten.

EXPERIMENTELLES

Reagenzien

Wenn nicht besonders erwähnt, waren alle verwendeten Reagenzien vom Reinheitsgrad "zur Analyse".

Als Trägermaterial dienten verschiedene Silicagelsorten "für chromatographische Zwecke" von "Chimreaktivkomplekt" (UdSSR) sowie vom VEB "Feinchemie Eisenach". Dazu waren u.a. in Tabelle I zusammengestellte Daten gegeben.

TABELLE I

CHARAKTERISTIKA VERWENDETER SILICAGELSORTEN

r_{por} = mittlerer Porenradius; V_{por} = Porenvolumen; Poros. = Porosität; d_s = scheinbare Dichte; V_f = Feuchtigkeitskapazität in Gewichtsprozent bei relativer Luftfeuchtigkeit von 100 %.

Sorte	Oberfläche (m^2/g)	r_{por} (Å)	Poros. (%)	d_s (g/cm^3)	V_f (%)	V_{por} (cm^3/g)
KSK Nr. 2	338	70	72.2	0.611	119	1.19
KSK Nr. 2.5	375	57.5	57.4	0.703	97.3	0.974
KSS Nr. 3	522	35.4	67.4	0.729	87.1	0.925
KSS Nr. 4	650	23.4	62.8	0.831	70.4	0.760
KSM-I 6s	624	11.6	44.1	1.218	34.8	0.362

Di(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) wurde nach PEPPARD *et al.*¹⁶ gereinigt.

Trägerfreie radioaktive Europium- und Gadoliniumpräparate wurden aus Spallationsprodukten, die bei der Bestrahlung von Tantaltargets mit hochenergetischen Protonen entstehen, isoliert.

Säulenfüllung

Vorbereitung des Silicagels. Das Silicagel wurde gemahlen und durch Sedimentation fraktioniert. Verwendung fand der Anteil mit einer Korngrösse von 0.015 ± 0.004 mm. Die erhaltene Fraktion wurde 48 Std. bei 140° getrocknet und in einer gut verschlossenen Flasche nach dem Abkühlen portionsweise mit Dimethyldichlorsilan

(DDS) versetzt. Etwa 0.2 ml DDS/g Silicagel waren erforderlich, um eine ausreichende Hydrophobierung zu erreichen (bei Unterschuss wurden asymmetrische Elutionskurven und geringere Haltbarkeit der Säulenfüllungen beobachtet). Der Überschuss an DDS wurde durch dreistündiges Erwärmen auf 140° vertrieben.

Beladung des Silicagels mit HDEHP. Das hydrophobierte Silicagel wurde nach zwei verschiedenen Methoden mit HDEHP beladen.

(a) Direkte Beladung: Eine eingewogene Silicagelmenge wurde in einem Becherglas unter ständigem Rühren tropfenweise mit der jeweiligen HDEHP-Menge versetzt. Anschliessend wurde weiter durchmischt, bis wieder ein trockenes Pulver vorlag.

(b) Beladung aus verdünnter Lösung: Zu einer abgewogenen Menge hydrophobierten Silicagels wurde die notwendige Menge HDEHP mit soviel Chloroform zugesetzt, dass ein feuchtes Gemisch entstand. Anschliessend durchmischte man solange, bis das Lösungsmittel verdunstet war und sich wieder ein trockenes Pulver gebildet hatte. Die letzten Lösungsmittelreste liessen sich unter vermindertem Druck entfernen.

Füllung der Kolonnen. Auf Grund seiner stark hydrophoben Eigenschaften liess sich das beladene Silicagel nicht ohne weiteres mit Wasser benetzen. Deshalb wurde es in etwas 0.1 N HCl hineinzentrifugiert. Anschliessend wurde aufgeschlämmt. Am Silicagel anhaftende Luftbläschen konnten unter vermindertem Druck entfernt werden. Ein gut vorbereitetes Kolonnenmaterial muss körnig aussehen und darf keinerlei Flöckchenbildung zeigen.

Die Suspension des so vorbereiteten Sorbenten konnte wie ein gewöhnlicher Ionenaustauscher mit Hilfe eines Tropfers in die Trennsäule überführt werden. Verwendet wurde eine Glaskapillare von 2 mm Durchmesser und etwa 100 mm Länge, die mit einem Heizmantel versehen war.

Vor der ersten Beladung wurde die Kolonnenpackung durch Waschen mit 6 N HCl von Verunreinigungen befreit und durch Nachwaschen mit etwas 0.1 N HCl zur Beladung mit Seltenerdionen vorbereitet.

Arbeitsweise

Das Eu-Gd-Gemisch wurde, um eine möglichst schmale Beladungszone zu erhalten, in einigen Tropfen 0.1 N HCl auf die Kolonne gegeben. Nach dem Waschen mit einigen Tropfen 0.1 N HCl wurde der nicht mit Silicagel gefüllte Teil der Glaskapillare mit Elutionsmittel ausgespült. Anschliessend konnte mit der Elution begonnen werden. Die Flussrate betrug 1 Tropfen/Min, entsprechend $0.72 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{Min}$, die Temperatur 65° .

Das Eluat wurde tropfenweise auf Polyäthylenfoliestückchen von $25 \times 25 \text{ cm}^2$ aufgefangen, zur Trockene eingedunstet und unter einem Fensterzählrohr ausgemessen.

Das freie Kolonnenvolumen V_0 liess sich ermitteln, indem man zu jedem Tropfen Eluat einen mit Methylorange angefärbten Tropfen Natronlauge mit einer Konzentration von $c/2$ (c —Konzentration des Elutionsmittels) gab. Nach Elution des Zwischenkornvolumens schlug die Farbe des Tropfens von Gelb nach Rot um.

Auswertung der Elutionskurven

Zur Beurteilung der Qualität einer Kolonnenfüllung wurde die "effektive Höhe eines theoretischen Bodens" H

$$H = \frac{l}{N} \quad (1)$$

(l = Länge der Kolonnenpackung, N = Anzahl der theoretischen Böden)

verwendet, die nach den von GLUECKAUF¹⁷ für Ionenaustauscherharze entwickelten Vorstellungen aus einer dem Radius des Austauscherkornes proportionalen Mindesthöhe H_0 besteht, welche einen Zuwachs von H_T durch die begrenzte Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen beiden Phasen sowie von H_L durch Diffusion in Längsrichtung der Kolonne erhält, so dass gilt:

$$H = H_0 + H_T + H_L \quad (2)$$

Die Anzahl der theoretischen Böden N berechnet sich aus den Elutionskurven gemäss Gleichung (3):

$$N_1 = 8 \ln 2 \left(\frac{V}{h} \right)^2 \quad (3)$$

(h = Breite des Peaks in seiner halben Höhe, V = Elutionsvolumen bis zum Peakmaximum)

Gleichung (3) liefert Werte für N_1 , die vom Elutionsvolumen abhängig sind. Das erschwert, Angaben verschiedener Autoren über Bodenhöhen zu vergleichen. Deshalb wurde gewöhnlich der vom Elutionsvolumen unabhängige Ausdruck (Gleichung (4))¹⁸ verwendet:

$$N_2 = 8 \ln 2 \frac{V(V - V_0)}{(h - h')^2} \quad (4)$$

(V_0 = freies Kolonnenvolumen, h' = Peakbreitenverzeichnung, graphisch aus der Abhängigkeit h von V zu ermitteln)

Wenn möglich, wurden die aus der Literatur entnommenen H_1 -Werte in H_2 -Werte umgerechnet. Dazu musste vorausgesetzt werden, dass benachbarte Lanthanide sich annähernd gleich verhalten.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Einfluss der HDEHP-Beladung des Silicagels

Belädt man das Silicagel in direkter Weise (gemäss a) mit HDEHP, so nimmt bei den daraus hergestellten Kolonnen mit steigender spezifischer Beladung Q (ml HDEHP/g Silicagel) die theoretische Bodenhöhe zunächst allmählich ab, um nach Durchlaufen eines Minimums steil anzusteigen (siehe Tabelle II und Fig. 1). Das gilt sowohl für die Silicagelarten KSK Nr. 2, KSK Nr. 2.5 und KSS Nr. 3 als auch, wie bereits GROSSE-RUYKEN UND BOSCHOLM¹⁴ fanden, für das Silicagel "Eisenach".

In Fig. 2 ist als Beispiel die Eu-Gd-Trennung beim Minimum der Bodenhöhe für KSK Nr. 2 ($Q = 0.8$ ml/g) angeführt.

Das Minimum der Bodenhöhe wird bei derjenigen HDEHP-Menge erhalten, die

vom Silicagel gerade noch aufgesaugt wird, so dass wieder ein völlig trockenes Pulver entsteht, welches auch in wässriger Suspension noch körnig vorliegt. Bei höheren Q -Werten lassen sich grössere flockchenhafte Aggregate beobachten.

Interessant ist, dass mit steigender spezifischer Beladung bis zum Minimum der Bodenhöhe hin das Produkt von $H \cdot Q$ konstant ist (siehe Fig. 1). Bei gegebener Säulenlänge ist also die Anzahl der theoretischen Böden der HDEHP-Menge direkt proportional. Das lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass die Dialkylphosphor-

TABELLE II

ABHÄNGIGKEIT DER THEORETISCHEN BODENHÖHE VON DER SPEZIFISCHEN BELADUNG MIT HDEHP
Silicagel KSK Nr. 2; Kolonne 1,98 mm Durchmesser; 150 mg HDEHP-Silicagel-Gemisch;
Elutionsmittel 0.62 bis 1.00 N HCl

Beladungsart ml HDEHP/g Gel	Direkt						Aus $CHCl_3$ -Lsg.	
	0.2	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0	0.1	0.2
Säulenlänge (mm)	100	92	85	80	74	64	105	100
N_{1GD}	266	405	570	870	377	88	945	1000
N_2	260	405	655	823	397	76	1495	1420
H_2 (mm)	0.38	0.22	0.13	0.097	0.19	0.8	0.07	0.07

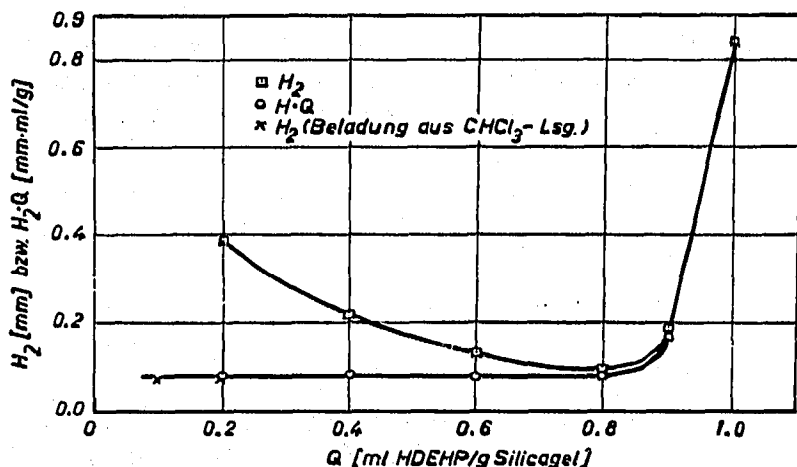


Fig. 1. Abhängigkeit der theoretischen Bodenhöhe von der spezifischen Beladung des Silicagels KSK Nr. 2 mit HDEHP (Versuchsbedingungen siehe Tabelle II).

säure beim Zutropfen zum Silicagel von den gerade in der Nähe der Eintropfstelle befindlichen Silicagelkörnchen aufgesaugt wird. Wenn m dieser HDEHP-getränkten Teilchen, die nach dem Einschlämmen statistisch über die gesamte Kolonnenlänge verteilt sind, nun einen theoretischen Boden darstellen, wird bei Verdoppelung der HDEHP-Menge auch die Bodenzahl verdoppelt werden. Sind alle Poren aller Silicagelkörnchen mit HDEHP gefüllt, wird die maximale Bodenzahl erreicht. Bei weiterer Erhöhung der HDEHP-Menge findet die Flüssigkeit im Innern der Körnchen keinen Platz mehr und bedeckt die äussere Oberfläche. Dabei kommt es zum Zusammenkleben mehrerer Teilchen und somit effektiv durch Kornvergrößerung zu einem Anwachsen der theoretischen Bodenhöhe und damit Sinken der Bodenzahl.

Aus Gesagtem folgt auch, dass, wenn es gelingt, die HDEHP gleichmässig über

alle Silicagelkörner zu verteilen, die Bodenhöhe mit steigender spezifischer Beladung Q zunächst annähernd konstant sein müsste, um nach Füllung aller Poren stark anzusteigen. Das wird tatsächlich durch Beladung aus verdünnter Lösung (gemäss b) erreicht (vgl. Fig. 1 und Tabelle II).

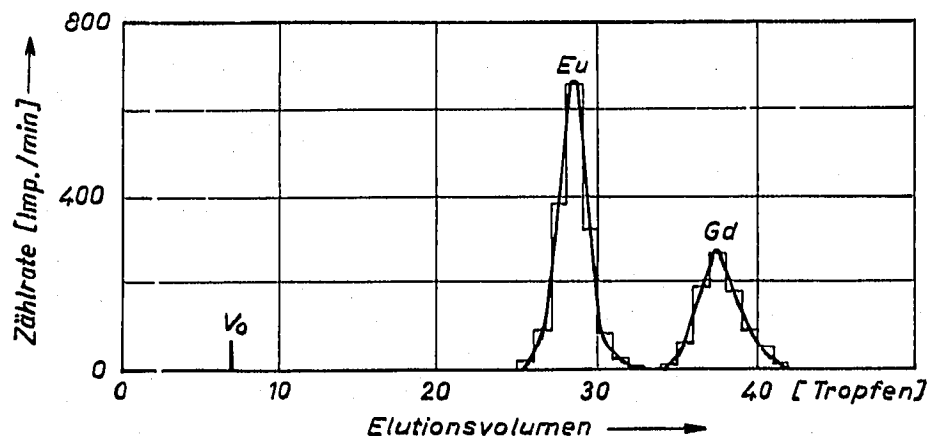


Fig. 2. Eu-Gd-Trennung. Silicagel KSK Nr. 2; $Q = 0.8$ ml HDEHP/g; Kolonne: 1.98 mm Durchmesser \times 80 mm mit 150 mg HDEHP-Silicagelgemisch; Elutionsmittel 1.00 N HCl; Flussrate 1 Tropfen/Min; Temperatur 65° .

Letztere Beobachtung machten auch SOCHACKA UND SIEKIERSKI¹³ bei Verwendung von Kieselgur als Trägermaterial. Die unterschiedlichen Ergebnisse in den Arbeiten Ref. 13 und 14 sind also nicht durch die verschiedenen Trägermaterialien, sondern durch unterschiedliche Beladungstechniken bedingt.

Bezeichnen wir die maximale HDEHP-Menge, bei der noch minimale Bodenhöhen erzielt werden, als "optimale" HDEHP-Menge O und berücksichtigen, dass 1 ml HDEHP 3.0 Milliäquivalente austauschbarer Wasserstoffionen enthält, so erhält man in Tabelle III aufgeführte Kapazitäten für Säulen aus verschiedenen Silicagel-sorten.

TABELLE III

OPTIMALKAPAZITÄTEN FÜR VERSCHIEDENE TRÄGERMATERIALIEN

Trägermaterial	Korngrösse (μm)	O ml HDEHP/ml Säulenfüllung	Kapazität mVal/ml Säulenfüllung	H_2 (mm)	Lit.
Silicagel:					
KSK Nr. 2	15	0.27	0.81	0.1	diese Arbeit
"Eisenach"	15	0.24	0.72	0.1	
KSK Nr. 2.5	15	0.21	0.63	0.1	
KSS Nr. 3	15	0.20	0.60	0.1	
KSS Nr. 4	15	0.18*	0.54*	1.0	
KSM-I 6s	15	0.09*	0.27*	1.0	
"Hyflo Supercel"	15	0.11	0.33	0.3	13
"Corvic"	120	0.08**	0.24**	2	9
Teflon	1	0.3**	0.9**	2	8

* Kein Optimum.

** Keine Optimierungsversuche.

Das grösste Aufnahmevermögen besitzen die grossporigen Silicagelarten. Die optimale HDEHP-Menge für Kieselgur ist über zweimal geringer als für Silicagel. Mit Teflon erreicht man zwar eine relativ hohe Kapazität, muss sich aber mit nur sehr grossen Bodenhöhen zufriedengeben.

Einfluss der Eigenschaften des verwendeten Silicagels

Die Tatsache, dass sich die Bodenhöhe bei steigender spezifischer Beladung bis zur optimalen Beladung relativ wenig ändert, lässt bereits vermuten, dass die Grösse der inneren Oberfläche eines porösen Trägermaterials keinen entscheidenden Einfluss auf die Trennleistung der Kolonne haben kann, obwohl unter Annahme einer gleichmässigen Verteilung der organischen Phase auf der Oberfläche die Grösse der Kontaktfläche mit der mobilen Phase bei steigendem Q abnehmen und schliesslich bei gefüllten Poren gleich der äusseren Oberfläche des Silicagelkornes sein müsste.

Versuche mit Silicagelarten verschiedener innerer Oberflächen bestätigten diese Annahme. Wie aus Tabelle IV hervorgeht, ergeben sich für KSK Nr. 2, KSK Nr. 2.5 und KSS Nr. 3 bei $Q = 0.1$ ml/g innerhalb der Fehlergrenzen gleichwertige Bodenhöhen, während KSM-1 6s schlechte Werte liefert.

TABELLE IV

ABHÄNGIGKEIT DER BODENHÖHE VON DER SILICAGELSORTE

Kolonne 1.98 mm Durchmesser; 150 mg Silicagel mit 0.015 ml HDEHP; Beladung aus CHCl_3 ; Trennung Ce-Eu-Gd; Elutionsmittel 0.60 N HCl.

<i>Silicagelart</i>	<i>KSK Nr. 2</i>	<i>KSK Nr. 2.5</i>	<i>KSS Nr. 3</i>	<i>KSS Nr. 4</i>	<i>KSM-1 6s</i>
Säulenlänge (mm)	105	95	79	70	55
N_2	1490	1280	1110	73	59
H_2 (mm)	0.070	0.074	0.071	0.96	0.93
Oberfläche (m ² /g)	338	376	522	650	624
Porenvolumen (cm ³ /g)	1.19	0.971	0.925	0.760	0.362
Mittl. Porenradius (Å)	70	51.6	35.4	23.4	11.6

Ein herausfallendes Verhalten zeigt KSS Nr. 4. Bei geringen Q -Werten werden Ce, Eu und Gd in einem einzigen, sehr breiten Peak eluiert, ohne getrennt zu werden. Erst bei Erhöhung der HDEHP-Menge auf 0.4 ml/g ist eine normale, wenn auch schlechte Trennung zu beobachten.

Der Vergleich der beobachteten Bodenhöhen mit den gegebenen Charakteristika der Silicagelarten ergibt, dass sowohl die innere Oberfläche als auch der Porenradius bis herab zu 35 Å keinen Einfluss auf die Bodenhöhe haben.

Das Verhalten von KSS Nr. 4 lässt sich deuten, wenn man annimmt, dass sein mittlerer Porenradius (≤ 23 Å, da durch Silikonisierung der Oberfläche verringert) etwa der Grösse der extrahierten $\text{Ln}[\text{H}(\text{DEHP})_2]_3$ -Molekeln entspricht, so dass deren ungehinderte Diffusion innerhalb der Pore erschwert ist. Infolgedessen kann sich keine Gleichgewichtsverteilung einstellen. Bei der Elution wird dann jeweils nur das am Porenausgang befindliche Seltenerdion unabhängig von den tiefer befindlichen Ionen an die wässrige Phase abgegeben. Dadurch erfolgt keine Trennung. Ist die HDEHP-Menge dagegen so gross, dass nicht nur die Poren ganz ausgefüllt sind, sondern auch ein merklicher Anteil der Dialkylphosphorsäure sich auf der äusseren

Oberfläche des Silicagelkornes befindet, kann in diesem Anteil der normale Austausch vonstatten gehen, und es erfolgt eine, wenn auch unvollständige Trennung der Elemente.

Beim silikonisierten Silicagel KSM-T 6s sind die Poren so klein, dass der Seltenerdkomplex nicht mehr hineingelangen kann und der Trennvorgang nur auf der äusseren Oberfläche abläuft. Die grossen Bodenhöhen sind auf Kornvergrößerung durch Zusammenkleben mehrerer Teilchen zurückzuführen.

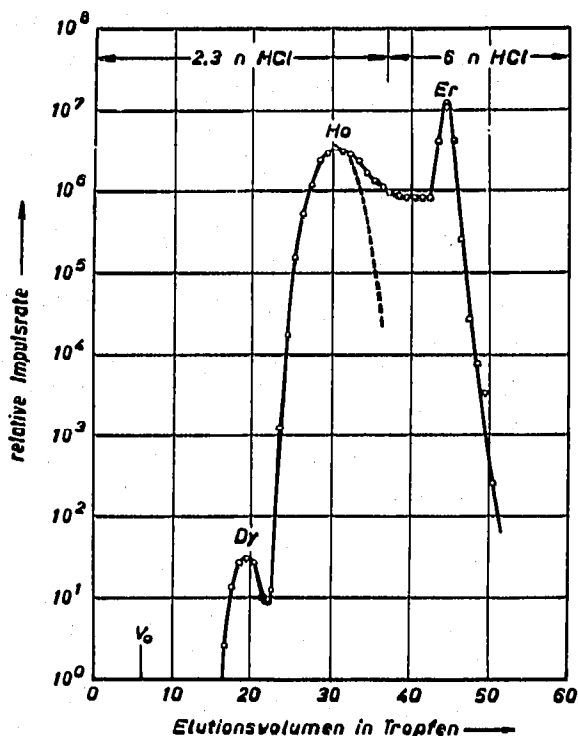


Fig. 3. Abtrennung der radioaktiven Tochterprodukte aus einem Gemisch kurzlebiger, neutronen-defiziter Erbiumnuklide. Kolonne 2 mm Durchmesser \times 65 mm; Temperatur 65°; Flussrate 1 Tropfen/Min).

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse des vorhergehenden Abschnittes erlauben die durchgeführten Versuche den Schluss, dass die HDEHP-Schichtdicke (verschiedener Füllungsgrad der Poren) die Bodenhöhe nicht wesentlich beeinflusst. Dagegen führen nennenswerte HDEHP-Mengen auf der äusseren Oberfläche des Kornes durch Zusammenkleben mehrerer Teilchen zu einer effektiven Kornvergrößerung und damit auch zu einer Verminderung der Kontaktfläche zwischen mobiler und stationärer Phase. Beides bewirkt eine Vergrößerung der Bodenhöhe (daher auch die grossen Bodenhöhen für nichtporöse Trägermaterialien (vgl. Tabelle III). Diese Ergebnisse werden verständlich, wenn man berücksichtigt, dass die Geschwindigkeit des Phasendurchtritts für Seltenerdionen etwa um zwei Grössenordnungen geringer ist als ihre Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Phasen selbst¹⁰.

Aus der relativen Unempfindlichkeit der Bodenhöhe gegenüber der HDEHP-Menge bis zur optimalen Beladung hin folgt ferner, dass die eingesetzte Dialkylphosphorsäure nicht gleichmässig über die gesamte Oberfläche verteilt ist, sondern die Poren lediglich zu einem bestimmten Grade füllt. Als Kontaktfläche zwischen

mobiler und stationärer Phase steht also im wesentlichen die Summe der Querschnitte der an der Kornoberfläche befindlichen Poren zur Verfügung. Sie wird umso grösser, desto kleiner der Korndurchmesser ist.

Bei der Auswahl eines Trägermaterials für die Extraktionschromatographie von Seltenerden mit HDEHP sind also poröse Stoffe vorzuziehen, wobei praktisch nur zwei Grössen zu beachten sind. Ein nicht zu kleiner Porenradius ($\geq 35 \text{ \AA}$) ist notwendig, damit die kinetischen Vorgänge des Extraktionsprozesses ungestört ablaufen können, und eine möglichst grosse Porosität gestattet es, Kolonnen hoher Kapazität zu erhalten. Während Kolonnen mit Optimalkapazität durch direktes Zutropfen von HDEHP zum Silicagel hergestellt werden können, empfiehlt sich für Säulenfüllungen geringerer Kapazität die Beladung aus verdünnter Lösung.

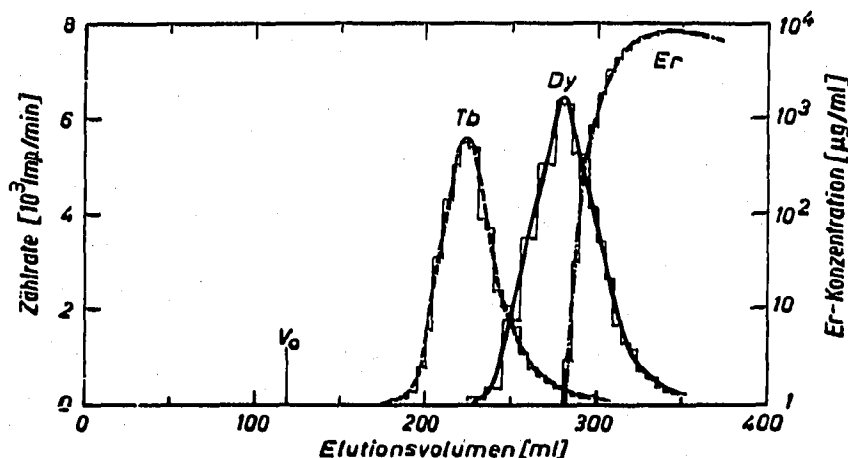


Fig. 4. Isolierung von Spurenverunreinigungen aus 2 g Erbium. Kolonne 26 mm Durchmesser \times 410 mm; 100 g Silicagel "Eisenach" mit 60 ml HDEHP; Elutionsmittel 2.5 N HCl; Flussrate 0.8 ml/cm²Min; Temperatur 40°.

Die Leistungsfähigkeit der hergestellten HDEHP-Säulen sei an folgenden Beispielen belegt:

Für den Nachweis einer kurzlebigen Komponente in einem Gemisch neutronen-defiziter Erbiumnuklide sollten die Dysprosium-Tochteraktivitäten abgetrennt werden. Wie Fig. 3 zeigt, gelang die Abtrennung des Dy aus einem über 10^6 -fachen Überschuss der Nachbarelemente. Zu berücksichtigen ist hier noch, dass infolge veränderter Beladungstechnik die Länge der Beladungszone bereits etwa 15 % der Gesamtlänge der Kolonne betrug. Die scheinbar schlechte Ho-Er-Trennung ist auf die ständige Nachbildung von radioaktivem Holmium aus Erbium zu erklären.

Durch die gestrichelte Linie ist der theoretische Kurvenverlauf, wie er für reines Holmium in Modellversuchen erhalten wurde, angegeben.

In einem anderen Fall gelang es, aus einem Präparat neutronen-defiziter Samariumnuklide die Neodym- bzw. Promethium-Tochternuklide nach 7 bzw. 12 Min zu isolieren⁴.

Die hohe Kapazität der Säulen gestattet auch den Einsatz von Makromengen Seltener Erden.

Fig. 4 zeigt die Isolierung von radioaktiv indizierten Spurenverunreinigungen aus 2 g Erbium. Innerhalb einer Stunde können 44 % der Dysprosium- und 78 % der Terbiumspuren sowie alle leichteren Seltenerden mit noch grösserer Ausbeute erhalten

werden. Die benutzten Kolonnen arbeiten sehr gut reproduzierbar, so dass auf diese Weise Serienanalysen reiner Yttriumpräparate zur Produktionsüberwachung durchgeführt werden⁵.

DANK

Abschliessend sei dem Autor gestattet, Herrn Kandidat der chemischen Wissenschaften W. A. CHALKIN und Herrn Dozent Dr.rer.nat.habil. H. GROSSE-RUYKEN für die grosszügige Förderung der experimentellen Untersuchungen und wertvolle Diskussionen zu danken. Herrn ZOY GYN SIK bin ich für die Durchführung zahlreicher Experimente verbunden.

ZUSAMMENFASSUNG

Versuche zur Verwendung von Silicagel als Trägermaterial für die extraktionschromatographische Trennung von Seltenerden mit Di(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) ergaben Kolonnen mit einer Kapazität von 0.8 mVal/ml Kolonnenfüllung und einer theoretischen Bodenhöhe von $H \leq 0.1$ mm. H ist nahezu unabhängig sowohl von der Silicagelorte, wenn ihr mittlerer Porenradius ≥ 35 Å ist, als auch von der verwendeten HDEHP-Menge, solange wie die Dialkylphosphorsäure noch vom Silicagel aufgesaugt wird, so dass wieder ein trockenes Pulver entsteht. Trennbeispiele demonstrieren die Leistungsfähigkeit der erhaltenen Kolonnen.

LITERATUR

- 1 E. HERRMANN, H. GROSSE-RUYKEN, N. A. LEBEDEV UND W. A. CHALKIN, *Radiokhimiya*, 6 (1964) 756 (russ.).
- 2 H. GROSSE-RUYKEN UND J. BOSHOLM, *Kernenergie*, 8 (1965) 224.
- 3 H. GROSSE-RUYKEN, J. BOSHOLM UND G. REINHARD, *Isotopenpraxis*, 1 (1965) 124.
- 4 E. HERRMANN, G. PFREPPER UND D. CHRISTOV, *Radiokhim. Acta*, 7 (1967) 10.
- 5 M. G. SEMSKOVA, N. A. LEBEDEV, SCH. G. MELAMED, O. F. SAUNKIN, G. W. SUCHOW, W.A. CHALKIN, E. HERRMANN UND G. I. SCHMANENKOWA, *Savodshkaja Laboratorija*, (1967) 667 (russ.).
- 6 I. W. WINCHESTER, *U.S. At. En. Comm., ORRL Report CF-60-3-158* (1960).
- 7 I. W. WINCHESTER, *U.S. At. En. Comm., ORRL Report CF-58-12-43* (1958).
- 8 L. N. MOSKWIN UND B. K. PREOBRASHENSKIJ, *Radiochemische Methoden der Bestimmung von Mikroelementen* (russ.), Artikelsammlung, Moskau-Leningrad, 1965, S. 85.
- 9 T. B. PIERCE UND R. S. HOBBS, *J. Chromatog.*, 12 (1965) 74.
- 10 E. CERRAI, C. TESTA UND C. TRIULZI, *Energia Nucl. (Milan)*, 9 (1962) 193.
- 11 E. CERRAI UND C. TESTA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1045.
- 12 J. W. WINCHESTER, *J. Chromatog.*, 10 (1963) 502.
- 13 R. I. SOCHACKA UND S. SIEKIERSKI, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 376.
- 14 H. GROSSE-RUYKEN UND J. BOSHOLM, *J. Prakt. Chem.*, 25 (1964) 79.
- 15 S. SIEKIERSKI UND R. I. SOCHACKA, *J. Chromatog.*, 16 (1964) 385.
- 16 D. F. PEPPARD, J. R. FERRARO UND G. W. MASON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 231, ebenda 4 (1957) 371.
- 17 E. GLUECKAUF in *Ion Exchange and its Applications*, Soc. Chem. Ind., London, 1955, S. 34.
- 18 H. HRAPIA UND E. LEIBNITZ, *Z. Phys. Chem.*, 217 (1961) 273.
- 19 J. BOSHOLM UND W. PIPPEL, *Z. Phys. Chem.*, 227 (1964) 217.