

CHROM. 8300

EINFLUSS DER GEOMETRISCHEN VERHÄLTNISSE DER TRÄGERMATERIALIEN AUF DIE LEISTUNGSFÄHIGKEIT EINES EXTRAKTIONS-CHROMATOGRAPHISCHEN SYSTEMS

I. ÄNDERUNG DER GESAMTKAPAZITÄT UND DES VERTEILUNGSKOEFFIZIENTEN VON Eu^{3+} IN DEM SYSTEM HDEHP*– SiO_2 – HCl IN ABHÄNGIGKEIT VON DER PORENGRÖSSE DER TRÄGERMATERIALIEN (MATRIZEN)

R. F. NOLTE, S. SPECHT und H.-J. BORN

Institut für Radiochemie der Technischen Universität München, D-8046 Garching (B.R.D.)

(Eingegangen am 10. Januar 1975; geänderte Fassung eingegangen am 7. März 1975)

SUMMARY

Influence of the geometrical properties of the support materials on the performance of an extraction chromatographic system. I. Variation of the total capacity and the distribution coefficient of Eu^{3+} in the HDEHP– SiO_2 – HCl system as a function of the pore size of the support materials (matrices)

The distribution coefficient and the total capacity of Eu^{3+} were studied as a function of the pore size of the solid support with the HDEHP– HCl partition chromatography system. Spherical silica gel particles with an average diameter of $56 \mu\text{m}$ were investigated and found to have surfaces between 1 and $295 \text{ m}^2/\text{g}$ and the median pore diameters in the range of 117 – 5500 \AA . The coating of the silylated support material always was 10% (w/w).

The experimental results can be interpreted in a way that one has to differentiate between four ranges of pore diameters with regard to the utilization of the extracting phase: (1) 0 – 15 \AA : the stationary phase lies on the outer surface of the support sphere, the capacity is maximal, the stationary phase is mechanically unstable; (2) 15 – 90 \AA : steric exclusion of the complex species in the pores, capacity low or not-existent; (3) 90 – 300 \AA : decreasing steric exclusion of the complex species with increasing pore diameter, increasing capacity; (4) $>300 \text{ \AA}$: no steric exclusion, maximal capacity. The total capacities of supports with pore diameters 300 – 500 \AA were found to be 0.28 mequiv. per g coated support material ($15.7 \text{ mg Eu per g HDEHP}$). This value was in accordance with the capacity found by solvent extraction under the same conditions. The molar ratio $\text{Eu}:\text{HDEHP}$ was $1:3$. In the same manner the distribution coefficient increased with pore diameter and reached the upper limit ($K_d = 8200$) at a pore diameter $\geq 1500 \text{ \AA}$. This value is also in accordance with the distribution coefficient of a comparable solvent extraction. The silylation of the silica gel support does not affect the experimental results in any measurable way.

* HDEHP = Di-(2-Athylhexyl)-Phosphorsäure.

EINLEITUNG

Den extraktionschromatographischen Trennsystemen wird in der Kerntechnik und Radiochemie wachsende Beachtung geschenkt (z.B. für Actinoiden/Lanthanoiden-Trennungen). Verwendung finden dabei vorzugsweise Amine und phosphororganische Extraktionsmittel, die an organischen oder anorganischen Trägersubstanzen (Matrizen) adsorbiert sind und als stationäre Phase dienen.

Die Vorzüge dieser Systeme liegen in ihrer grossen Variabilität bezüglich der Art und Zusammensetzung der Extraktionsmittelphase, in der Möglichkeit auch in relativ kurzen Säulen grosse Bödenzahlen zu erreichen und darin, bei Bedarf nicht-korrosive Lösungsmittel als mobile Phase verwenden zu können. Von Nachteil sind der teilweise grosse Austrag des Extraktionsmittels, die geringe Kapazität derartiger Trennsäulen und besonders die in der Extraktionsmittelphase auftretenden Zersetzungserscheinungen als Folge der Strahleneinwirkung während der Trennung hochradioaktiver Substanzen (Radiolyse).

Die beiden letztgenannten Nachteile wären zu mildern, wenn eine Beschleunigung des Trennprozesses zu erreichen wäre. Diesbezügliche Massnahmen können aber nur Erfolg haben bei einer Optimierung der Austauschkinetik und der Strömungsverhältnisse in der Trennsäule. In diesem Zusammenhang gewinnt daher die Kenntnis des Einflusses der Geometrie der verwendeten Trägermaterialien erhebliche Bedeutung. Da seit geraumer Zeit exakt sphärische Kieselgelkörper mit definierter Hohlraumstruktur (Porenvolumen, Porenverteilung, Oberfläche) zur Verfügung stehen, war die Möglichkeit gegeben, den Einfluss ihrer Porengrösse (und damit der Geometrie der Phasengrenzfläche) auf die Austauschigenschaften zu studieren. Entsprechende Untersuchungen finden auch in anderen Bereichen der chromatographischen Techniken statt, so z.B. in Gaschromatographie¹ und der Hochdruck-Ionenaustauschchromatographie². Sie werden dort mit dem Ziel einer Optimierung der Trennleistung im Bezug auf die Separationszeit betrieben.

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden in der Hauptsache am System HDEHP-SiO₂-HCl und zu Vergleichszwecken am System Tributylphosphat (TBP)-SiO₂-HNO₃ durchgeführt.

EXPERIMENTELLES

Kenndaten der unbehandelten Matrizen

In den Tabellen I und II sind die Kenndaten der untersuchten Matrizen (Waters, Frankfurt, B.R.D.) aufgeführt. Es handelt sich dabei um kugelförmige, poröse Kieselgelpartikel, die bei unterschiedlichen Porendurchmessern einen konstanten mittleren Korndurchmesser von 56 μm (Streubereich 36–75 μm) aufweisen.

Die Bestimmung der Oberfläche erfolgte durch Stickstoffadsorption bei -196° und Auswertung der Isothermen nach dem sog. BET-Verfahren (angenommener Flächenbedarf des Stickstoffmoleküls = 16.2 \AA).

Das Porenvolumen und die Porengrössenverteilung wurden für Matrizen mit Porendurchmessern $>300 \text{\AA}$ nach dem Quecksilberpenetrationsverfahren, für solche von $<300 \text{\AA}$ durch Stickstoffadsorption bestimmt. Porendurchmesser $>50\,000 \text{\AA}$ ($= 5 \mu\text{m}$) wurden dem Zwischenkornvolumen zugeordnet.

Bei der Durchführung der Messungen nach dem erstgenannten Verfahren

TABELLE I

EXPERIMENTELL UND RECHNERISCH ERMITTELTE KENNDATEN DER VERWENDETEN TRÄGERMATERIALIEN

Matrize (Handelsname)	Korngrösse (μm)		Schüttgewicht (g/cm^3)	Dichte (g/cm^3)	Oberfläche (m^2/g)		Porengrössenbereich (Å)	
	Bereich	Mittel			Firmenangaben	Experimentell	Firmenangaben	Experimentell
Porasil A	36- 75	56	0.413	1.60	350-500	295	100	60- 190
Porasil B	36- 75	56	0.439	—	125-200	172	100- 200	80- 240
Porasil C	36- 75	56	0.530	1.76	50-100	68	200- 400	150- 600
Porasil D	36- 75	56	0.619	—	25- 45	28	400- 800	300- 800
Porasil E (1)	36- 75	56	0.569	—	10- 20	17	800-1500	600- 1700
Porasil E (2)	100-150	56	—	—	10- 20	20	800-1500	500- 2200
Porasil F	36- 75	56	0.619	1.90	2- 6	7	1500	1000-11000
KG 50-100	50-100	75	—	—	—	151	—	2200-24200
H.S.CEL	5- 22	13.5	—	—	—	1	—	2200-10800

TABELLE II

KENNDATEN DER VERWENDETEN TRÄGERMATERIALIEN

Matrize (Handelsname)	Häufigster Porendurchmesser (Å)	Porenvolumen (experimentell) (cm^3/g)	Anzahl Poren pro Matrizen- kugel ($\cdot 10^5$)	Porenquer- schnittsfläche pro Matrizen- kugel ($\cdot 10^{-6} \text{cm}^2$)	Anteil der Porenquer- schnittsfläche an nichtporöser Kugeloberfläche (%)
Porasil A	117	1.1	322	1.5	1.52
Porasil B	161	1.1	77.2	1.37	1.39
Porasil C	245	0.9	18.7	13.23	13.44
Porasil D	565	0.65	5.09	14.40	14.60
Porasil E (1)	1120	0.65	1.04	10.40	10.3
Porasil E (2)	704	0.422	—	—	—
Porasil F	4000	0.54	0.10	9.15	9.29
KG 50-100	5500	0.048	—	—	—
H.S.CEL	5500	0.363	—	—	—

wurde ein Benetzungswinkel von Quecksilber an SiO_2 von 141.3° gemessen und zugrundegelegt. Für die untersuchten Substanzen kann sicherlich keine kreisförmige Formgebung der Poren vorausgesetzt werden. Da aber alle verwendeten Substanzen aus reinem SiO_2 bestehen und nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden, ist es wahrscheinlich, dass die Abweichungen von einer runden Porenform im Mittel etwa gleich sind. Eine Verschiebung der Porengrössenverteilung zu kleineren Werten hin ist daher zwar denkbar, sollte jedoch um einen für alle Poren gleichen Betrag erfolgen, der maximal im Bereich einiger Prozente liegt. Die Porengrössenverteilung sämtlicher Proben zeigte nur ein Maximum und einen etwa symmetrischen Verlauf. Fig. 1 zeigt mit der für das Porasil E erhaltenen Kurve ein typisches Beispiel.

Die auf diese Weise gemessenen Oberflächen der einzelnen Substanzen lagen zwischen 1 und $295 \text{ m}^2/\text{g}$, die Porenvolumina zwischen 1.1 und $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ und die häufigsten Porendurchmesser zwischen 117 und 5500 Å . Die Schüttgewichte lagen im Bereich von 0.41 bis $0.62 \text{ g}/\text{cm}^3$ und nahmen mit wachsendem Porenvolumen linear ab.

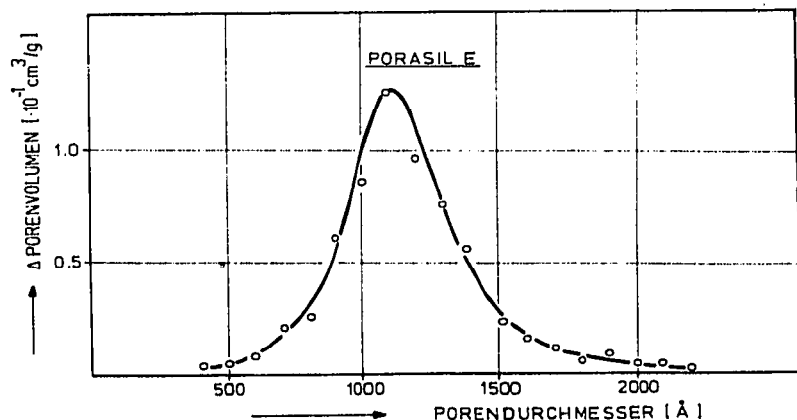


Fig. 1. Experimentell ermittelte Porenhäufigkeitsverteilung des Porasil E.

Die pyknometrisch bestimmte Dichte des Matrizengerüsts stieg mit Abnahme des Anteils an sehr kleinen Poren geringfügig von 1.6 g/cm^3 auf 1.9 g/cm^3 an. Der höhere Wert entspricht etwa der Dichte reiner Kieselsäure ($\rho = 2.1 \text{ g/cm}^3$). Aus der Dichte des Matrizengerüsts, dem Porenvolumen und dem Schüttgewicht wurde der Anteil des Zwischenkornvolumens am Gesamtvolumen der Matrizenpackung zu 25.6% bestimmt. Demnach ist die Raumauffüllung durch die Matrizenkörner 74.4% und entspricht einer dichtesten Kugelpackung (hexagonal oder kubisch: Raumauffüllung 74.0%). (Der etwas grössere Wert lässt sich dadurch erklären, dass es sich hier nicht um eine Packung von Kugeln einheitlicher Grösse handelt.)

Silikonisierung der Trägermaterialien

Die vor Aufnahme der eigentlichen Extraktionsmittelpphase notwendige Hydrophobierung wurde in der üblichen Weise mit Dichlormethylsilan (DCMS) vorgenommen. Eine stereometrische Behinderung der Umsetzung zwischen den an der Oberfläche der SiO_2 -Präparate liegenden polaren Hydroxyl- und Siloxangruppen und dem DCMS ist bei den gegebenen Grössenverhältnissen (Moleküldurchmesser = 8.2 \AA) auch in den kleinsten Poren (Durchmesser $\geq 60 \text{ \AA}$) nicht zu erwarten. Nach dem im vorigen Kapitel beschriebenen Verfahren wurden auch die silikonisierten Materialien vermessen, wobei für die Oberflächen um 10–15% kleinere Werte erhalten wurden. Dies beruht zum einen auf der Zunahme des spezifischen Gewichtes durch die Silikonisierung (ca. 3%) und wurde zum anderen dadurch vorgetäuscht, dass derartig behandelte Materialien als Folge der veränderten Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und Adsorbens eine geringere Fähigkeit zur Stickstoffadsorption zeigen. Bei Porendurchmessern $< 14 \text{ \AA}$ tritt zudem ein Verkleben der Poren ein^{3,4}. Ein Vergleich der mit dem Quecksilberpenetrationsverfahren gemessenen Porengrössenverteilungskurven zeigte bei integraler Auswertung keinen Unterschied zwischen den unbehandelten und den silikonisierten Substanzen. Auch die Porenverteilung selbst und die Porenvolumina änderten sich nicht. Im folgenden werden die geometrischen Eigenschaften der unbehandelten Kieselgele zugrunde gelegt.

Beschichtung mit dem Extraktionsmittel

Die silikonisierten Matrizen wurden zur Beschichtung mit dem Extraktionsmittel in eine Lösung von HDEHP (bzw. für die Vergleichsversuche von TBP) in CCl_4 eingerührt. Nach dem anschliessenden Absaugen des Lösungsmittels erhält man die belegten Matrizen als trockenes Pulver. Dabei ist zu beachten, dass die Menge des vorgelegten Extraktionsmittels im CCl_4 nicht grösser ist als das freie Porenvolumen der Matrizen aufnehmen kann, weil die Kieselgelpartikel sonst verkleben. Alle Proben wurden einheitlich mit 10% (w/w), bezogen auf das Gewicht der unbeladenen Substanz, belegt. Bei dieser Beladung ändert sich rein rechnerisch die Beschichtungsdicke von einer knapp monomolekularen Schicht für die Substanz mit der grössten Oberfläche bis zu 76 Molekülschichten (vgl. nächstes Kapitel). Da die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Untersuchungen mit 10% beladenen Matrizen durchgeführt wurden, ist eine gute Vergleichbarkeit gegeben. Zudem zeigen vorliegende Ergebnisse^{5,6} an einer Celite-Matrix über den Zusammenhang von Bodenhöhe (HETP) und HDEHP-Belegung, dass die geringste Bodenhöhe (ein für die Praxis entscheidender Wert) bei einer Belegung im Bereich von 5–10% erreicht wird.

Abschätzung der Geometrie des Extraktionsmittelfilms

Für den Stoffübergang zwischen der mobilen wässrigen Phase und dem stationären organischen Flüssigkeitsfilm ist die Geometrie der Phasengrenzfläche bzw. ganz allgemein des Extraktionsmittelfilms von grosser Bedeutung. Die wichtigsten Parameter sind die Extraktionsmitteloberfläche (m^2/g) und der nach der Belegung der Matrix mit dem Extraktionsmittel verbleibende freie Porendurchmesser (Å). Um diese Grössen berechnen zu können, war zunächst die Grösse der absorbierten HDEHP- und TBP-Moleküle abzuschätzen und daraus die Zahl der organischen Molekülschichten auf der Matrizenoberfläche für jedes untersuchte Material zu ermitteln.

Für die Berechnungen wurde eine in erster Näherung gleichmässige Belegung der Oberfläche vorausgesetzt und eine Kapillarkondensation entsprechend der Kelvin-Beziehung nicht berücksichtigt. Dies ist sicher eine grob vereinfachende Beschreibung der vorliegenden Verhältnisse. Tatsächlich wird man davon ausgehen müssen, dass bei der Belegung zuerst ein monomolekularer Film auf der Matrix adsorbiert wird und dann Kapillarkondensation, in den kleinsten Poren beginnend, auftritt. Der Anteil der Kapillarkondensation wird aber bei grösseren Porendurchmessern wieder geringer sein und bei Belegung sich der angenommenen homogenen Beschichtung nähern.

Die Ermittlung der Molekülgrösse wurde auf dreierlei Weise vorgenommen:

(1) Berechnung aus dem Molvolumen der Flüssigkeit (Normaltemperatur und -druck): Hierbei ist zu beachten, dass bei der Adsorption eine Polarisierung der Moleküle in der Grenzfläche stattfinden kann, wodurch bei derartigen Abschätzungen oft zu kleine Werte erhalten werden. Da unter den Versuchsbedingungen die organische Phase jedoch meist in Form einer mehrmolekularen Schicht vorliegt, sollten die Abweichungen nicht allzu gross sein.

(2) Berechnung des Flächenbedarfs unter Berücksichtigung von berechneten und experimentell gewonnenen Daten, die von anderen Autoren^{7–10} für ähnliche Moleküle aus Adsorptionsmessungen an Kieselgel erhalten worden sind.

(3) Berechnung der Molekülgrösse durch additives Zusammensetzen der Kovalenzradien¹¹. Es wurde angenommen, dass die Bindungen im Molekül nur kovalen-

TABELLE III

AUS DEN EXPERIMENTELLEN DATEN BERECHNETE WERTE ZUR CHARAKTERISIERUNG DER GEOMETRISCHEN ANORDNUNG DER ORGANISCHEN PHASE; BELEGUNG MIT 10% (w/w) TBP, BERECHNETER FLÄCHENBEDARF DES TBP-MOLEKÜLS 135 Å

Matrize (Handelsname)	Anzahl Molekülschichten	Freier Porendurchmesser (Å)	Oberfläche (m ² /g)	TBP-Moleküle pro 100 Å ² Oberfläche
Porasil A	0.72	110	278	0.53
Porasil B	1.63	147	157	1.21
Porasil C	4.06	218	60.5	3.04
Porasil D	8.70	504	25.0	6.45
Porasil E	20.0	984	14.9	14.86
Porasil F	76.2	3483	6.10	56.4

TABELLE IV

AUS DEN EXPERIMENTELLEN DATEN BERECHNETE WERTE ZUR CHARAKTERISIERUNG DER GEOMETRISCHEN ANORDNUNG DER ORGANISCHEN PHASE; BELEGUNG MIT 10% (w/w) HDEHP, BERECHNETER FLÄCHENBEDARF DES HDEHP-MOLEKÜLS 155 Å².

Matrize (Handelsname)	Anzahl Molekülschichten	Freier Porendurchmesser (Å)	Oberfläche (m ² /g)	HDEHP-Moleküle pro 100 Å ² Oberfläche
Porasil A	0.68	110	278	0.44
Porasil B	1.55	147	157	1.0
Porasil C	3.86	217	60.2	2.49
Porasil D	8.28	501	24.8	5.49
Porasil E	19.3	978	14.8	12.44
Porasil F	72.4	3483	6.10	46.7

ten Charakter besitzen. Auch hier wurde die mögliche Polarisierung der Moleküle bei der Adsorption nicht berücksichtigt.

Die so berechneten Werte weichen maximal 16% voneinander ab. Das arithmetische Mittel wurde zugrundegelegt. Es betrug für den Flächenbedarf des HDEHP-Moleküls 155 Å² und für das TBP-Molekül 135 Å².

In den Tabellen III und IV sind die errechneten geometrischen Daten zusammengefasst. Als Höhe der HDEHP- bzw. TBP-Moleküle wurde etwas vereinfachend die Länge einer H-C-H-Bindung von 3.4 Å zugrundegelegt.

Haftfestigkeit des Extraktionsmittelfilmes

Da die Löslichkeit von TBP in der wässrigen Phase mit 290 mg/l unter den gewählten Bedingungen (3–11 N HNO₃ bzw. 0.14–0.4 N HCl) etwa zehnmal grösser ist als die von HDEHP (30 mg/l), war es nicht verwunderlich, dass besonders die mit TBP belegten Substanzen eine recht geringe Stabilität des organischen Films zeigten. In der Fig. 2 ist der durch Austrag entstandene TBP-Verlust einer beladenen Matrix gegen das Elutionsmittelvolumen aufgetragen. Der anfängliche steile Abfall ist dadurch verursacht, dass mit 10 ml wässriger Phase sämtliches im Zwischenkornvolumen

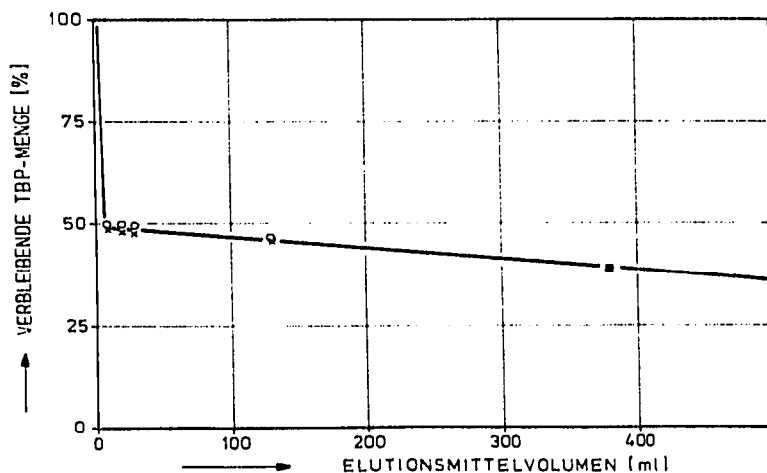


Fig. 2. Bestimmung des TBP-Verlustes einer Trennsäule in Abhängigkeit vom Elutionsmittelvolumen. ○—○, 3.6 N HNO₃; ×—×, 10.9 N HNO₃.

vorhandene Extraktionsmittel ausgewaschen worden ist. Die verbleibende Extraktionsmittelmenge wird danach proportional dem durchfließenden Flüssigkeitsvolumen ausgetragen. Die ausgetragene TBP-Menge entspricht etwa der maximal löslichen TBP-Menge. Aus diesem Grund wurde für alle Messungen an TBP-Matrizen eine TBP-gesättigte wässrige Phase verwendet. Im Gegensatz dazu konnte bei HDEHP-beladenen Matrizen bei gleichen Flüssigkeitsvolumina (500 ml) keine messbare Änderung der adsorbierten HDEHP-Menge beobachtet werden, was sich mit der geringeren Löslichkeit erklären lässt.

Experimentelle Anordnung für die Verteilungsmessungen

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten K_d wurden Tracerkonzentrationen Europium ($^{152}_{63}\text{Eu}$, $T_{1/2} = 12.4$ Jahre) verwendet, so dass höchstens 0.5 % der jeweiligen Gesamtkapazität des Systems genutzt wurden. Zur Kapazitätsbestimmung wurden für 100 mg beladene Matrix 30 mg Europium eingesetzt, das mit $^{152}_{63}\text{Eu}$ radioaktiv markiert war. Der Verteilungskoeffizient wurde mit $\geq 10^3$ so gewählt, dass das Verteilungsgleichgewicht nahezu vollständig zu Gunsten der organischen Phase verschoben war. Während die K_d -Werte in ml/g HDEHP angegeben sind, wurden die Kapazitäten in der üblicheren Form, mequiv./g belegte Matrix, aufgetragen. Die Messung der Geschwindigkeit des Europium-Überganges zwischen der wässrigen mobilen Phase und der organischen, stationären, wurde wie die der Gesamtkapazität in einer speziellen Rührzelle durchgeführt (vgl. Fig. 3). Das Reaktionsgemisch wurde darin mit 2500 rpm gerührt. Die Konzentrationsänderungen des transportierten Eu in der wässrigen Phase wurden kontinuierlich in einem Nebenschleife durch Messung der γ -Aktivität bestimmt. Auf diese Weise liess sich sicherstellen, dass bei Versuchsende jeweils die volle Gleichgewichtseinstellung erreicht war. Das Volumen dieses Nebenschleifes ($V_1 = 1$ ml) war gegenüber dem Volumen des Reaktionsgefäßes ($V_2 = 60$ ml) klein gehalten. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug 600 ml/h. Sie wurde begrenzt durch den Strömungswiderstand des Filtersystems, durch das die wässrige Phase in den Neben-

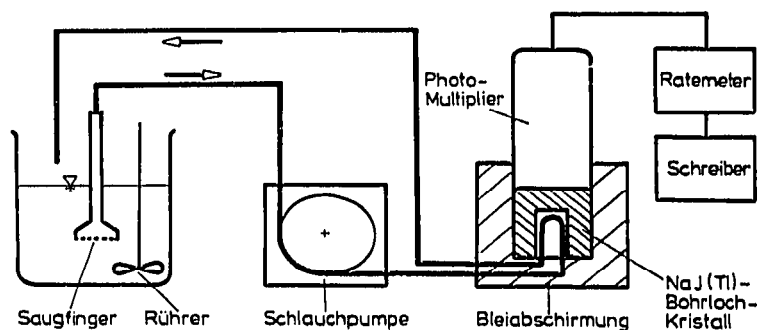


Fig. 3. Schematische Darstellung der verwendeten Rührzelle zur Ermittlung der Verteilungsdaten.

kreis gesaugt wurde. Dieses Filtersystem bestand aus einer grobporigen Fritte (G2) und einem feinporigen Filterplättchen (Millipore), das vor jeder neuen Messung erneuert wurde.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Zur Charakterisierung der Änderung der chromatographischen Eigenschaften des auf den Matrizen adsorbierten Flüssigkeitsfilms in Abhängigkeit von dessen geometrischen Verhältnissen — die wiederum von der Matrizengeometrie bestimmt werden — wurden bei gleichbleibend 10%iger Belegung zwei Größen untersucht:

- (1) Die Gesamtkapazität (mequiv./g), definiert als die vom System unter Gleichgewichtsbedingungen maximal aufgenommenen Ionenäquivalente.
- (2) Der Verteilungskoeffizient (ml/g), definiert als Konzentrationsverhältnis einer bestimmten Ionenart in den beiden Phasen.

Änderung der Gesamtkapazität

In Fig. 4 ist die Änderung der Gesamtkapazität des Extraktionsmittelfilmes in

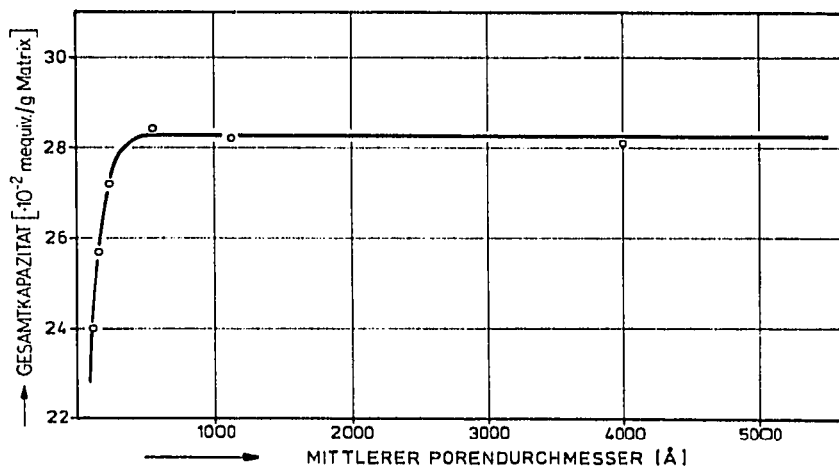
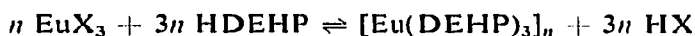


Fig. 4. Änderung der Eu-Gesamtkapazität der mit HDEHP beladenen Trägermaterialien in Abhängigkeit von ihrem mittleren freien Porendurchmesser.

Abhängigkeit vom mittleren freien Porendurchmesser dargestellt. Die Werte wurden in der genannten Rührzelle und zum Vergleich zusätzlich nach dem batch-Verfahren unter Verwendung von Eu^{3+} ermittelt und sind auf 1 g belegte Matrix bezogen.

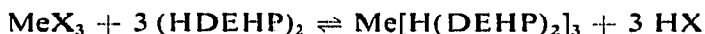
Im folgenden wird versucht, die erhaltenen Ergebnisse zuerst im Hinblick auf die abgelaufenen chemischen Reaktionen und danach im Hinblick auf die geometrischen Eigenschaften der Trägermaterialien (d.h. in erster Linie der Porengrößen) zu interpretieren.

Wie aus der Fig. 4 zu ersehen ist, beobachtet man ausgehend von einem Porendurchmesser von 110 Å mit wachsendem Porendurchmesser einen steilen Anstieg der Gesamtkapazität um 17%. Danach bildet die Kurve ein Plateau, das bei Porendurchmessern zwischen 300 und 500 Å beginnt und mit einem Wert von 0.284 mequiv./g belegte Matrix (entsprechend 15.7 mg Eu/g HDEHP) bis zum grössten gemessenen Porendurchmesser von 5500 Å konstant bleibt. Dieser maximal erhältliche Kapazitätswert entspricht etwa einem Molverhältnis von Eu:HDEHP von 1:3. Dies deutet darauf hin, dass sich bei vollständiger Beladung der organischen Phase der Komplex $\text{Eu}(\text{DEHP})_3$ oder ein Vielfaches davon bildet (siehe unten). Entsprechend der Gleichung:



Dies stimmt mit vorliegenden Literaturergebnissen überein⁵, in denen die Bildung eines einfachen $\text{Eu}(\text{DEHP})_3$ -Komplexes ermittelt worden ist.

Für eine erste Diskussion seien diesem Befund aber andere Ergebnisse von Untersuchungen an Extraktionssystemen gegenübergestellt, die mit Lanthanoiden bzw. Actinoiden in Tracerkonzentrationen durchgeführt worden sind^{12,13}. Sie zeigen, dass sich der Verteilungskoeffizient bei Verdünnung der organischen Phase mit Alkanen mit der dritten Potenz der HDEHP-Konzentration ändert. Da die HDEHP-Moleküle in verdünnten Lösungen als Dimere vorliegen^{14,15} und bei der Komplexbildung auch als solche reagieren¹⁶, folgt daraus, dass im gebildeten Komplex ein Molverhältnis von $\text{Me}:\text{HDEHP} = 1:6$ vorliegen sollte*:



Dies gilt, solange weniger als etwa 10% der vorhandenen HDEHP-Menge zur Komplexbildung herangezogen werden. Steigt die Kapazitätsausnutzung über 10%, so nimmt der Anteil der Reaktion zu, bei der sukzessiv undissoziiertes HDEHP im Komplex in das DEHP-Anion umgewandelt wird. Schliesslich liegt im Extremfall der vollständigen Sättigung der organischen Phase mit Metallionen ein polymerer Komplex der Art $[\text{Me}(\text{DEHP})_3]_n$ vor^{17,18}. Für Lanthanoiden¹⁵ liegt der Polymerisationsgrad bei $n = 6000$. Die Polymerisationsreaktion wird als irreversibel beschrieben¹⁹.

Daraus folgt, dass das in unseren Versuchen bei Porendurchmessern > 500 Å ermittelte Molverhältnis von 1:3 den Grenzwert der Extraktion darstellt und somit bestätigt, dass eine vollständige Kapazitätsausnutzung erreicht worden ist.

* Es sei angemerkt, dass für die Extraktion von dreiwertigen Lanthanoiden und Actinoiden mit TBP die Bildung des $\text{Me}(\text{TBP})_3$ -Komplexes als gesichert angesehen werden kann. TBP liegt in Alkanlösungen als Monomeres vor.

Von anderen Autoren²⁰ beobachtete Kapazitätswerte am System 10% HDEHP-Hostafion C 2-HCl-Eu von 0.21 mequiv. —was einem Me:HDEHP-Verhältnis von 1:2.2 und nicht, wie berichtet, 1:4 entspricht— können somit als eine Kapazitätsausnutzung von nur 67% gedeutet werden, die, wie noch zu diskutieren sein wird, ihre Ursache in einer für die Komplexbildung ungünstigen Porengrößenverteilung der Trägermaterialien haben könnten.

Bezüglich des Einflusses der Struktur der Matrix auf die Kapazität des Gesamtsystems lässt sich aus der Fig. 4 noch eine weitere Folgerung ziehen: Wie eben ausgeführt, kann davon ausgegangen werden, dass bei Porendurchmessern $>300\text{--}500\text{ \AA}$ und der angewandten 10%igen Belegung der Matrizen, die gesamte Extraktionsmittelmenge für die Komplexbildung herangezogen wird. Das bedeutet, dass unter den genannten Bedingungen keine Behinderung der Komplexbildung durch Fixierung auf der Matrizenoberfläche beobachtet wurde. Somit kann die beobachtete Kapazitätsverminderung bei Poren mit einem Durchmesser $>300\text{ \AA}$ nur noch mit einer geometrischen Behinderung der Komplexbildung in den kleinen Poren begründet werden. Die geringe Schichtdicke der Matrizen mit grosser Oberfläche kann wohl eine Verlängerung der Zeit zur Gleichgewichtseinstellung bewirken, nicht aber eine Verschiebung des Gleichgewichtszustandes.

Die nicht zur Komplexbildung herangezogene HDEHP-Menge befindet sich demnach in Poren, die zu klein sind, um eine Komplexbildung zu erlauben. Je nach dem Anteil des kumulativen Porenvolumens dieser kleinen Poren am Gesamtporenvolumen bleibt ein verschieden grosser Anteil des Extraktionsmittels bei der Komplexbildung unberücksichtigt. Berechnet man aus der Porenverteilung der Proben A, B und C den Porendurchmesser, bis zu dem das kumulative Porenvolumen aufgefüllt werden müsste, um das bei der Komplexbildung nicht berücksichtigte HDEHP-Volumen zu adsorbieren, so ergibt sich ein übereinstimmender Wert von $90 \pm 10\text{ \AA}$. Das bedeutet, dass in Poren mit einem Durchmesser $<90\text{ \AA}$ keine Komplexbildung mehr möglich ist.

Aus dem Diffusionskoeffizienten des Eu-HDEHP-Komplexes ergibt sich nach der Stokes-Einstein-Beziehung ein Durchmesser für den Komplex von 64 \AA . Dies steht in annehmbarer Übereinstimmung zur Grösse der Poren, in denen keine Komplexbildung mehr stattfinden kann.

Steigt der Anteil der Poren mit einem Durchmesser kleiner 90 \AA , so sinkt damit die Gesamtkapazität. Bei noch kleinerem Porendurchmesser (kleiner als *ca.* 15 \AA) wird die Kapazität aber wieder auf den theoretischen Wert zunehmen, da bei einem Durchmesser des HDEHP- bzw. TBP-Moleküls von 14.4 \AA bzw. 13.3 \AA eine Adsorption in den Poren nicht mehr stattfinden kann und somit die Matrizenkugel nur von einem organischen Film auf der äusseren Oberfläche umhüllt wird ("Überlaufen des Porenvolumens"). Die Matrizenkörner verkleben und die Belegung ist mechanisch instabil. Eine Verwendung dieser Matrizen zu chromatographischen Zwecken ist nicht sinnvoll.

Somit lassen sich vier Porengrössenbereiche mit verschiedener Ausnutzung des Extraktionsmittelfilmes unterscheiden:

- (1) $0\text{--}15\text{ \AA}$: Film auf der äusseren Oberfläche der Matrizenkugel, maximale Kapazität, mechanisch instabil;
- (2) $15\text{--}90\text{ \AA}$: geometrische Behinderung der Komplexbildung in den Poren, keine oder nur sehr geringe Kapazität;

(3) 90–300 Å: abnehmende geometrische Behinderung der Komplexbildung durch abnehmenden Anteil der Poren mit Porendurchmesser kleiner 90 Å, steigende Kapazität;

(4) grösser als 300 Å: ungehinderte Komplexbildung, maximale Kapazität.

Legt man abschliessend die in Tabelle II ermittelten Porenvolumina zugrunde und berechnet die theoretisch bei vollständiger Belegung der Matrizen erreichbaren Gesamtkapazitäten, so ergibt sich für HDEHP z.B. beim Porasil A (Porenvolumen: $1.1 \text{ cm}^3/\text{g} = 113\%$ Gew. Belegung) eine maximale Kapazität von 1.64 mequiv./g bzw. bei TBP, für das wir ähnliche Versuche durchführten²¹, eine solche von 1.99 mequiv./g. Diese Werte liegen an der untersten Grenze der Kapazität von Ionenaustauschern (2–5 mequiv./g).

Änderung der Verteilungskoeffizienten

Die Verteilungskoeffizienten des Europiums für den Austausch zwischen einem HDEHP-Film verschiedener Geometrie und einer wässrigen Phase (0.14 N HCl) sind in Fig. 5 in Abhängigkeit vom Porenvolumen wiedergegeben. Im Porendurchmesserbereich von 100–800 Å steigt der Verteilungskoeffizient von 2500 und 7500 an, um bei einem Porendurchmesser von 1500 Å den Grenzwert des Verteilungskoeffizienten von $K_d = 8200$ zu erreichen. Dieser Grenzwert entspricht dem Wert, der unter gleichen Bedingungen im Extraktionssystem gefunden wurde²².

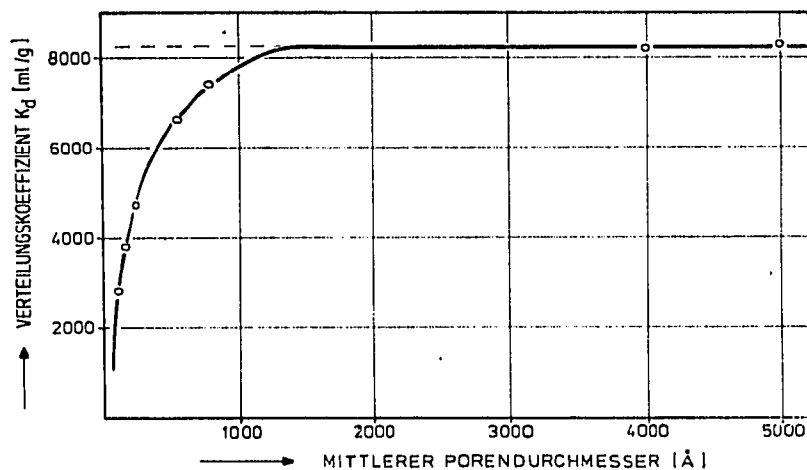


Fig. 5. Änderung der Eu-Verteilungskoeffizienten in 0.14 N HCl als Funktion des mittleren freien Porendurchmessers der Trägermaterialien.

Der vorausgegangene Anstieg ergibt sich zwangsläufig aus dem im vorigen Kapitel geschilderten und erläuterten Anstieg der Gesamtkapazität im Bereich kleiner Porendurchmesser. Zwischen beiden Grössen besteht ein direkter Zusammenhang, der sich bereits aus dem Massenwirkungsgesetz qualitativ ableiten lässt und der im zweiten Teil dieser Arbeit²³ im Zusammenhang mit der Austauschkinetik näher beschrieben werden soll.

Als Nebenbefund lassen die ermittelten K_d -Werte noch die Aussagen zu, dass

die auf der Kieselgeloberfläche befindlichen und von der Silikonisierung herrührenden Methylgruppen keinerlei Einfluss in Form eines Verdünnungseffektes auf den Extraktionsmittelfilm haben. Dies steht in Übereinstimmung zu bereits vorliegenden Untersuchungen⁶ mit Es, Fm und Cf. Ebenfalls ist eine zusätzliche, stärkere Adsorption der Metallionen an der Grenzfläche zwischen Matrix und Extraktionsmittel auszuschliessen.

Auf Grund der geschilderten Ergebnisse kann man davon ausgehen, dass die silikonisierten Kieselgelmatrizen ausser durch ihre Geometrie keinerlei Einfluss auf die statischen Werte Kapazität und Verteilungskoeffizient ausüben. Sofern man eine geometrische Behinderung der Komplexbildung ausschliessen kann, sind bei sonst vergleichbaren Systemen ermittelte Verteilungs- und Kapazitätsdaten zwischen Flüssig-flüssig-Extraktion und Extraktionschromatographie übertragbar.

DANK

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

ZUSAMMENFASSUNG

In dem extraktionschromatographischen System HDEHP-HCl-Eu³⁺ wurde die Abhängigkeit der Gesamtkapazität und der Verteilungskoeffizienten von der Porengrösse der verwendeten anorganischen Trägermaterialien (Matrizen) untersucht. Als Trägermaterialien dienten kugelförmige Kieselgele mit einem mittleren Korndurchmesser von 56 μm . Die Oberflächen der verschiedenen vermessenen Präparate lagen zwischen 1 und 295 m^2/g , der häufigste Porendurchmesser im Bereich 117–5500 Å . Die Belegung der silikonisierten Matrizen mit HDEHP betrug einheitlich 10% (w/w).

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich dahingehend interpretieren, dass bezüglich der Ausnutzung des Extraktionsmittelfilms zwischen vier Porengrössenbereichen unterschieden werden kann: (1) 0–15 Å : das Extraktionsmittel befindet sich auf der äusseren Oberfläche der Matrizenkugel, maximale Kapazität, der Film ist mechanisch instabil; (2) 15–90 Å : geometrische Behinderung der Komplexbildung in den Poren, keine oder nur sehr geringe Kapazität. (3) 90–300 Å : abnehmende geometrische Behinderung der Komplexbildung mit wachsendem Porendurchmesser, steigende Kapazität. (4) >300 Å : ungehinderte Komplexbildung, maximale Kapazität. Die für Porendurchmesser 300–500 Å ermittelten Gesamtkapazitäten betragen 0.28 mequiv. Eu pro Gramm belegte Matrix (= 15.7 mg Eu/g HDEHP) und entsprachen damit den vergleichbaren Werten der Flüssig-flüssig-Extraktion. Das Molverhältnis Eu: HDEHP betrug 1:3. In ähnlicher Weise stieg der Wert des Verteilungskoeffizienten mit dem Porendurchmesser an und erreichte bei Durchmessern ≥ 1500 Å den Grenzwert von $K_d = 8200$. Auch dieser Wert entspricht denen der vergleichbaren Flüssig-flüssig-Extraktion.

LITERATUR

- 1 A. Jardy und R. Rosset, *J. Chromatogr.*, 83 (1973) 195.
- 2 A. M. Filbert, in I. I. Domsy und J. A. Perry (Herausgeber), *Recent Advances in Gas Chromatography*, Marcel Dekker, New York, 1971, S. 49ff.
- 3 K. Unger, K. Berg und E. Gallei, *Kolloid-Z.Z. Polym.*, 234 (1969) 1108.
- 4 H. P. Boehm, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 617.
- 5 S. Siekierski und R. J. Sochacka, *J. Chromatogr.*, 16 (1964) 385.
- 6 E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist und D. J. Henderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 1149.
- 7 S. J. Gregg, *Trans. Faraday Soc.*, 53 (1957) 1335.
- 8 W. D. Harkins, *The Physical Chemistry of Surfaces*, Pergamon, London, 1952.
- 9 C. A. Cosgrove und J. Uhlig, *J. Phys. Chem. Soc.*, 60 (1956) 385.
- 10 H. H. Brown und J. Uhlig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69 (1947) 464.
- 11 L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell Univ. Press, New York, 1960.
- 12 T. Ishimori, *Data of Inorg. Solv. Extr. (1)*, JAERI-1047, 1963.
- 13 S. Specht, R. Nolte und H.-J. Born, *J. Rad. Anal. Chem.*, 21 (1974) 119.
- 14 J. R. Ferraro, G. W. Mason und D. F. Peppard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 (1961) 285.
- 15 D. F. Peppard, J. R. Ferraro und G. W. Mason, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 231.
- 16 D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll und R. J. Sironen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 22 (1958) 276.
- 17 M. L. Brisk und W. J. McManamey, *J. Appl. Chem.*, 19 (1969) 103.
- 18 L. A. Bray und J. A. Partridge in M. Cais (Herausgeber), *Progress in Coordination Chemistry*, Elsevier, New York, 1968.
- 19 T. Harada, M. Smutz und R. G. Bantista, *Proc. Int. Solvent Extraction Conf., The Hague, 1971*, Soc. Chem. Ind., London, 1971, pp. 950–956.
- 20 M. T. Riccator und G. Herrmann, *Radiochim. Acta*, 14 (1970) 107.
- 21 D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier und W. J. Driscoll, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4 (1957) 334.
- 22 E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, D. J. Henderson und D. E. Nelson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 3255.
- 23 S. Specht, R. F. Nolte und H.-J. Born, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 253.