

CHROM. 8301

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

II. ÄNDERUNG DER AUSTAUSCHKINETIK DES Eu^{3+} IM SYSTEM HDEHP* $\text{SiO}_2\text{-HCl}$ IN ABHÄNGIGKEIT VON DER PORENGRÖSSE DER TRÄGERMATERIALIEN (MATRIZEN)

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

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

(Eingegangen am 3. Februar 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. II. Variation in the exchange kinetics of Eu^{3+} in the HDEHP- $\text{SiO}_2\text{-HCl}$ system as a function of the pore size of the support materials (matrices)

The kinetics of europium exchange 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 $195\ \text{m}^2/\text{g}$ and the median pore diameter in the range of $117\text{--}5,500\ \text{Å}$. The coating of the silylated support material was 10% by weight.

The kinetics of the europium exchange were found to be a heterogenous, transport-controlled reaction in the aqueous phase. The unsteady exchange is described by Fick's second law. The transportation of the HDEHP-molecules from the interface into the aqueous phase must be considered to be the rate-determining step. Its length (= distance between the interface and the layer where the complex ion is formed) as well as the variable hindrance due to different pore size of this rate-determining step was investigated.

Four pore size ranges were discussed, in each of which the transport reaction is hindered to a greater or smaller extent. Thus we could demonstrate that in the case of a pore size range with pore diameters $>2\ \mu\text{m}$ the rate of exchange is comparable to the rate of a solvent extraction system. The variation of the rate of exchange with increasing coating of the solid support with HDEHP could be explained in the light of the above results due to the influence of the HDEHP-solubility in the aqueous phase.

* HDEHP = Dis-(2-Äthylhexyl)-Phosphorsäure.

EINLEITUNG

Wie bereits im ersten Teil dieser Arbeit dargelegt, wird den extraktionschromatographischen Trennsystemen in der Kerntechnik aufgrund ihrer Variabilität und der grossen erreichbaren Bodenzahlen wachsende Bedeutung geschenkt¹. Einer breiten Verwendung stehen als Nachteile neben dem teilweisen Austrag des Extraktionsmittels die im Vergleich zu Ionenaustauschern geringere Kapazität und die sich besonders in der stationären organischen Phase auswirkende Radiolyse entgegen¹. Eine Beschleunigung des Trennprozesses könnte die Nachteile mildern². Sie erfordert aber eine Optimierung der Austauschkinetik und der Strömungsverhältnisse in der Säule, was wiederum eine genaue Kenntnis des Einflusses der geometrischen Verhältnisse der verwendeten Trägermaterialien (und damit auch der Phasengrenzfläche) auf die zugrunde liegenden Verteilungsprozesse voraussetzt. Da seit geraumer Zeit exakt sphärische Kieselgelkörper mit definierter Hohlraumstruktur (Porenvolumen, Porenverteilung, Oberfläche) zur Verfügung stehen, war die Möglichkeit gegeben, diese Einflüsse zu studieren³. Untersuchungen dieser Art stehen in Einklang mit ähnlichen auf dem Gebiet der Gaschromatographie und Hochdruck-Ionenaustauschchromatographie zum Zwecke der Optimierung von Trennzeit und Trennschärfe.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir die Änderung der Gesamtkapazität und der Verteilungskoeffizienten in Abhängigkeit von den geometrischen Kenndaten der Trägermaterialien beschrieben¹. Im folgenden Teil wollen wir von unseren Versuchsergebnissen über die Beeinflussung der Austauschkinetik berichten. Wie schon im ersten Teil wurden die Messungen in der Hauptsache am System Eu^{3+} -HDEHP-SiO₂-HCl durchgeführt.

EXPERIMENTELLES

Über Methoden und Ergebnisse der Untersuchung der Geometrie der Trägermaterialien (Matrizen) wurde bereits berichtet¹; ebenso über die Herstellung, Haftfestigkeit und Ausmessung des auf den Matrizen aufgetragenen Extraktionsmittelfilmes. Die im Rahmen dieser Arbeit geschilderten Austauschmessungen wurden mit Europium-Konzentrationen von einheitlich $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l, markiert mit Tracermengen des radioaktiven $^{152}_{63}\text{Eu}$ ($T_{1/2} = 12.4$ Jahre), in einer gleichfalls beschriebenen¹ Rührzelle durchgeführt. Die Konzentrationsänderung des in der wässrigen (mobilen) Phase befindlichen Europium wird darin durch kontinuierliche Messung der γ -Aktivität in einem Nebenkreislauf bestimmt. Diese Methode erlaubt eine sichere Aussage darüber, ob am Versuchsende eine vollständige Gleichgewichtseinstellung erreicht ist.

Die untersuchten Kieselgelmatrizen (mittlerer Korndurchmesser $56 \mu\text{m}$, Streubereich $36\text{--}75 \mu\text{m}$) wurden nach einer Silikonisierung mit einheitlich 10% Gew. HDEHP belegt. Im unbelegten Zustand lagen die gemessenen Oberflächen der einzelnen Substanzen zwischen 1 und $295 \text{ m}^2/\text{g}$; die mittleren Porenvolumina zwischen 1.1 und $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ und die häufigsten Porendurchmesser zwischen 117 und 5500 \AA .

In Tabelle I sind die Kenndaten der sechs wichtigsten Matrizen wiedergegeben, wie sie nach der Belegung ermittelt worden sind. Bedingt durch die unterschiedlich grosse Oberfläche der Matrizen reicht die Dicke des HDEHP-Filmes bei einem berechneten Flächenbedarf des HDEHP-Moleküls von 155 \AA^2 (Lit. 1) von 0.68–72.4 Molekülschichten. Die Verringerung des Porendurchmessers der Matrizen durch die

TABELLE I

GEOMETRISCHE KENNDATEN DER SECHS WICHTIGSTEN MATRIZEN NACH DER BELEGUNG MIT 10% GEW. HDEHP

Berechneter Flächenbedarf des HDEHP-Moleküls $F = 155 \text{ \AA}^2$.

Matrize (Handelsname)	Anzahl Molekülschichten	Freier Porendurchmesser (\AA)	Oberfläche (m^2/g)	HDEHP-Moleküle pro 100- \AA^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

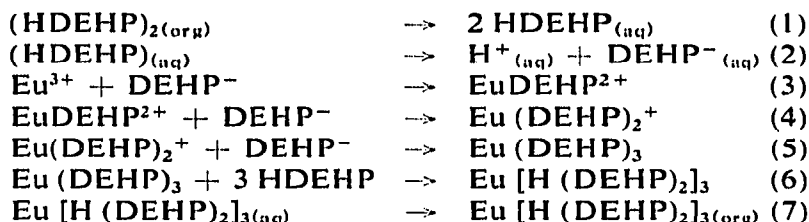
Belegung mit dem Extraktionsmittel wurde rechnerisch berücksichtigt. Die Geometrieänderung durch die Silikonisierung mit Dichlormethylsilan ist nach unseren Messungen vernachlässigbar¹.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In dem von uns untersuchten System findet ein Übergang des Eu^{3+} aus der wässrigen, 0.14 *N*-salzsauren Lösung (aq) in die angrenzende, auf der Matrix adsorbierte HDEHP-Phase (org) statt. Sofern nicht mehr als ca. 10% der Gesamtkapazität des Systems ausgenutzt werden, erfolgt dieser Stofftransfer für alle dreiwertigen Lanthanoiden und Actinoiden in gleicher Weise^{4,5}, entsprechend der Bruttogleichung:



Diese Bedingung konnte bei allen unseren Versuchen streng eingehalten werden¹. Als die zum Austausch des Europiums führenden Einzelschritte müssen nach Lit. 6 und 7 die folgenden in Betracht gezogen werden:



An Hand der im folgenden beschriebenen Versuchsergebnisse glauben wir nachweisen zu können, dass es sich beim Austausch dreiwertiger Lanthanoiden und Actinoiden in einem System wie dem vorliegenden um eine heterogene, transportlimitierte Reaktion handelt. Zu diesem Zweck sollen zunächst Versuche beschrieben werden, die eine Entscheidung über die Art der Limitierung der zum Austausch führenden Einzelschritte zulassen und im Anschluss daran solche, die aufzeigen, welcher Transportschritt der geschwindigkeitsbestimmende ist und in welcher Phase

er abläuft. Weiterhin soll gezeigt werden, inwieweit der geschwindigkeitsbestimmende Transportschritt von der Geometrie der Matrix beeinträchtigt wird und eine Aussage über den Reaktionsort gemacht werden.

Reaktions- oder transportlimitierte Reaktion

In Fig. 1 ist die relative Änderung der Stoffaustauschgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit wiedergegeben, wie sie für alle hier untersuchten Matrizen entsprechend der in Lit. 1 beschriebenen Rührzellentechnik erhalten wurden. Im untersuchten Drehzahlbereich von 500–2500 U/min steigt die Geschwindigkeit des Europiumtransfers proportional mit ansteigender Rührgeschwindigkeit. Aus dieser proportionalen Steigerung der Stoffaustauschgeschwindigkeit mit der besseren Durchmischung lässt sich bereits der geschwindigkeitslimitierende Einfluss (irgend) eines Transportschrittes ableiten. Ein reaktionslimitierender Schritt dagegen würde sich unter den vorliegenden Versuchsbedingungen dadurch zu erkennen geben, dass die Austauschgeschwindigkeit unabhängig von den hydrodynamischen Verhältnissen wäre. Allerdings könnte der festgestellte transportkontrollierte Austausch einem von ihm verdeckten reaktionskontrollierten überlagert sein.

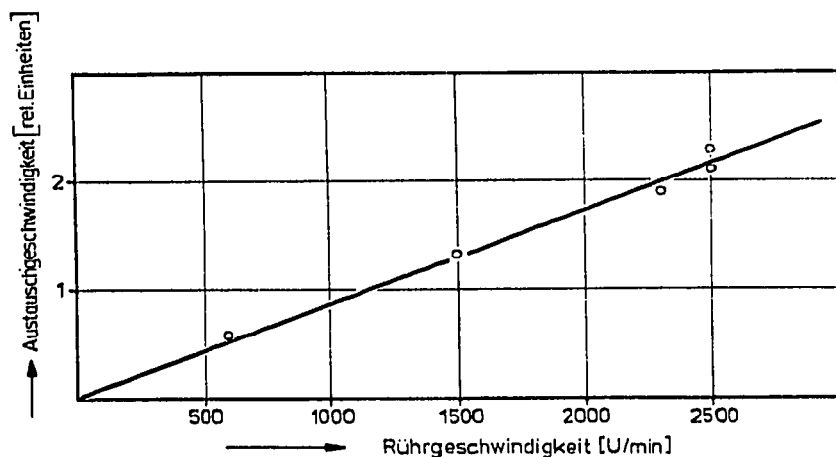


Fig. 1. Änderung der Austauschgeschwindigkeit mit der Rührgeschwindigkeit.

Um dies zu prüfen, haben wir sog. Zeit/Umsatz-Kurven aufgenommen, d.h. die Abnahme der Eu-Konzentration in der wässrigen Phase gegen die Zeit bestimmt. Sofern eine verdeckte Reaktionslimitierung vorläge, sollten die Anfangssteigungen derartiger Zeit/Umsatz-Kurven bei geometrisch verschiedenen Matrizen konstant sein, denn zu Beginn der Reaktion bestehen noch keine Konzentrationsgradienten im System, d.h. zu diesem Zeitpunkt könnte eine Reaktion den Umsatz limitieren.

In Fig. 2 sind die aus derartigen Kurven erhaltenen Werte von $(dx/dt)_{t=0}$ in Abhängigkeit vom Porendurchmesser —als charakterisierende Größe für die Geometrie der Matrizen— wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Anfangssteigungen der Zeit/Umsatz-Kurven nicht konstant sind. Sie ändern sich sehr stark mit der Matrizengeometrie (z.B.: Porendurchmesser = 117 Å: $(dx/dt)_{t=0} = 8.3$, oder Porendurchmesser = 4000 Å: $(dx/dt)_{t=0} = 278$). Daraus lässt sich entnehmen, dass in dem unter-

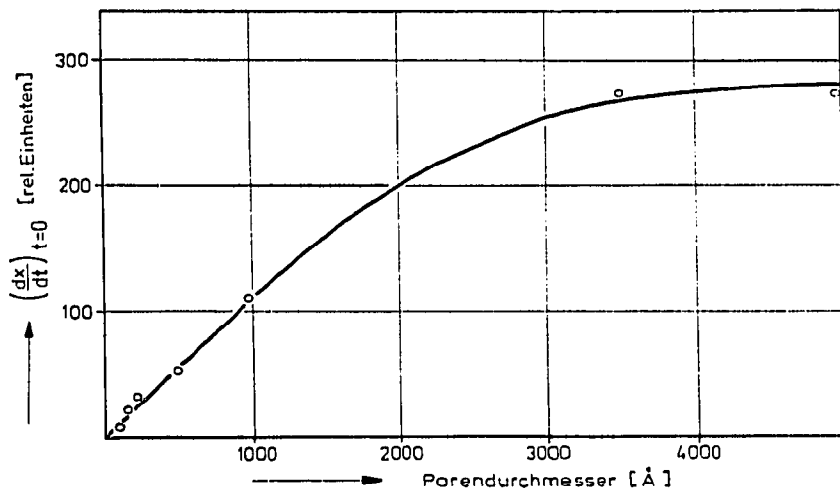


Fig. 2. Änderung der Anfangssteigungen der Zeit/Umsatz-Kurven mit dem Porendurchmesser.

suchten Bereich kein reaktionslimitierter Schritt Einfluss auf die Stoffübergangsgeschwindigkeit hat. Geschwindigkeitsbestimmend sind somit allein Transportschritte der Reaktionspartner oder des gebildeten Europiumkomplexes.

Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Zum Nachweis desjenigen Reaktanden, dessen Transport die Austauschgeschwindigkeit begrenzt, sind die zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen sieben Einzelschritte gesondert zu betrachten. Darin sind nur die Reaktionen (1) und (7) Transportschritte. Sie beschreiben den Phasenübertritt des HDEHP bzw. des in der wässrigen Phase gebildeten Eu-Komplexes. Für diesen Übertritt der dimeren HDEHP-Moleküle wird nur die Reaktion (1) berücksichtigt, denn nach Lit. 8 ist die Konzentration von dimeren HDEHP-Molekülen in der wässrigen Phase vernachlässigbar klein. Die geschwindigkeitskontrollierende Rolle des Transportes des gebildeten Eu-Komplexes wiederum sollte an Hand der folgenden Überlegungen und Versuchsergebnisse auszuschliessen sein:

(1) Die mit den bekannten Diffusionskoeffizienten für den Transport des Europiumkomplexes in der organischen oder wässrigen Phase^{9,10} berechneten Austauschgeschwindigkeiten sind weit grösser als die hier gemessenen Geschwindigkeiten.

(2) Der Transport des Eu-Komplexes von der wässrigen Phase durch die Grenzfläche hindurch in die organische Phase wäre abhängig von der Grösse der Phasengrenzfläche. Je grösser die Grenzfläche, um so schneller sollte die Gleichgewichtseinstellung stattfinden. Bei den untersuchten Substanzen ($278 \text{ m}^2/\text{g} > \text{Phasengrenzfläche} > 6.1 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigte sich aber erstaunlicherweise die gegenteilige Abhängigkeit ($3 \text{ d} > \text{Zeit zur Gleichgewichtseinstellung} > 3 \text{ min}$). Diese reziproke Abhängigkeit und der ausserordentlich grosse Unterschied der Reaktionszeiten verweist auf eine andere dem Europiumtransport überlagerte geschwindigkeitsbestimmende Transportreaktion.

(3) Die Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit des Europiums in Abhängigkeit von der Verdünnung der HDEHP-Phase mit Toluol und damit einer Viskositätsabnahme der organischen Phase (100% HDEHP: Viskosität 24.2 cP; 20% HDEHP bis 80% Toluol: 0.73 cP), die eine Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten bewirkt⁹, ergibt die in Fig. 3 wiedergegebene Abhängigkeit. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der reinen Flüssig-flüssig-Extraktion, bei denen wie erwartet mit zunehmender Verdünnung (abnehmender Viskosität) die Diffusionskoeffizienten und damit die Austauschgeschwindigkeit zunehmen^{9,10}, beobachten wir im extraktionschromatographischen System eine Abnahme der Austauschgeschwindigkeit mit zunehmender Verdünnung der HDEHP-Phase.

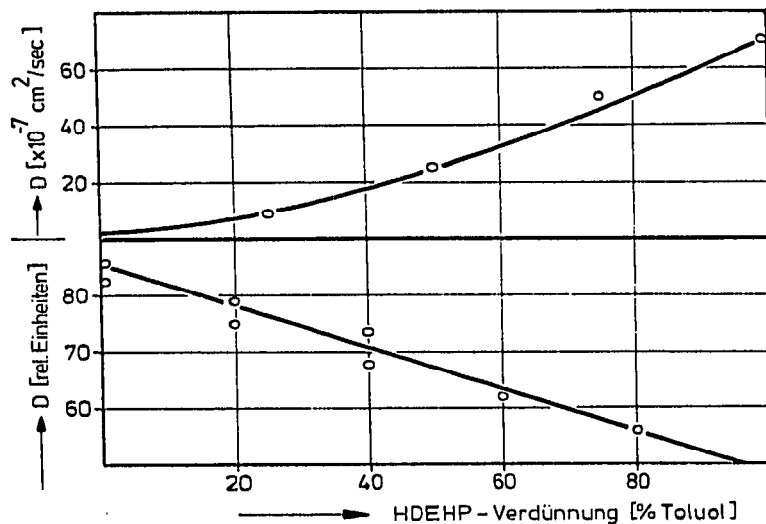


Fig. 3. Änderung der Transportgeschwindigkeit des Europiums, beschrieben an Hand der Diffusionskoeffizienten, in Abhängigkeit von der Verdünnung der HDEHP-Phase. Oben: Flüssig-flüssig-Extraktionssystem (nach Lit. 9); unten: extraktionschromatographisches System (diese Arbeit).

Aus den letztgenannten Punkten folgt, dass der Transport des Europiums keinen Einfluss —weder in der organischen noch in der wässrigen Phase— auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Demzufolge kann für die Kinetik der Eu-Extraktion mit HDEHP nur der Transport der HDEHP-Moleküle (als Monomeres oder Dimeres) von der organischen Phase durch die Grenzfläche hindurch in die wässrige Phase geschwindigkeitsbestimmend sein (Reaktion (1)). Um diesen Sachverhalt weiter experimentell zu bestätigen, wurde die Änderung der Austauschgeschwindigkeit des Europiums in Abhängigkeit von der Säurestärke und von der Löslichkeit des HDEHP in der wässrigen Phase untersucht. Zu diesem Zweck wurde die Löslichkeit des HDEHP durch Zugabe geringer Mengen Methanol zur wässrigen Phase erhöht (die gleichzeitige Änderung der Aktivitätskoeffizienten der Reaktionspartner kann bei den verwendeten Konzentrationen vernachlässigt werden). Es zeigte sich, dass die Austauschgeschwindigkeit mit Abnahme der Säurekonzentration und mit zunehmender HDEHP-Löslichkeit ansteigt.

In Fig. 4 ist die Proportionalität zwischen HDEHP-Löslichkeit und Anfangsgeschwindigkeit $(dx/dt)_{t=0}$ der Reaktion wiedergegeben. Damit konnte nahegelegt werden, dass die Eu-Extraktion im untersuchten System durchweg als durch den HDEHP-Transport von der organischen in die wässrige Phase limitierter Austausch betrachtet werden kann.

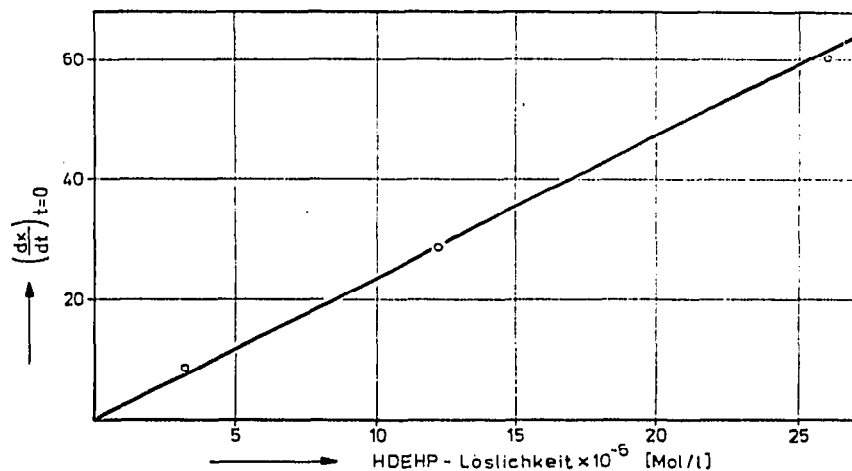


Fig. 4. Änderung der Anfangssteigungen der Zeit/Umsatz-Kurven mit der HDEHP-Löslichkeit.

Homogener oder heterogener Prozess

Untersuchungen von Austauschreaktionen in analogen Flüssig-flüssig-Extraktionssystemen, die bisher in der Literatur beschrieben wurden, legen für die Extraktion von Eisen(III) sowohl einen heterogenen⁶ als auch einen homogenen⁷ Mechanismus zugrunde. Bei einem homogenen Mechanismus bezieht sich die Limitierung durch den Transport auf die gesamte wässrige oder organische Phase ("bulk"), beim heterogenen Reaktionstyp dagegen reagieren die Komponenten an der Phasengrenzfläche bzw. dem angrenzenden stationären Film. Im letzteren Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Grösse der Grenzfläche.

Der untersuchte Phasenübergang des Europiums, dessen Geschwindigkeit durch den Transport der HDEHP-Moleküle limitiert wird, kann demnach als heterogener Prozess beschrieben werden, denn der Transport der HDEHP-Moleküle durch den stationären, wässrigen Film an der Phasengrenze bestimmt die Geschwindigkeit der gesamten Austauschreaktion. Dies zeigte sich deutlich sowohl durch die Zunahme der Austauschgeschwindigkeit mit Zunahme der Rührerdrehzahl und damit Abnahme der Grenzfilmdicke (vgl. Fig. 1), als auch durch die proportionale Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der HDEHP-Löslichkeit und damit der pro Zeiteinheit durch den Grenzfilm hindurch diffundierenden HDEHP-Menge. (Vgl. Fig. 4.)

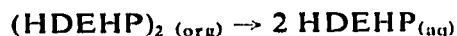
Im Widerspruch zu dieser Aussage bezüglich einer heterogenen Reaktion scheint dagegen die im vorigen Kapitel erwähnte reziproke Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Grösse der Phasengrenzfläche zu stehen. Dies kann mit dem Hinweis geklärt werden, dass die Matrizen mit grosser Oberfläche—und damit grosser Phasengrenzfläche— nach Tabelle I sehr kleine Porenradien besitzen.

Wie wir bereits in Lit. 1 ausführlich dargestellt haben, weisen sie insbesondere mit wachsender Oberfläche einen grösser werdenden Anteil an solchen Poren auf, in denen die Komplexbildung nicht stattfinden kann ($d \leq 90 \text{ \AA}$) oder behindert wird ($d \leq 300\text{--}500 \text{ \AA}$). Dies führt im Bereich bis etwa 500 \AA zu einer Zunahme der Kapazität mit wachsendem Porendurchmesser, oder anderes ausgedrückt, sinkender Grenzflächen-grösse. Für die Abnahme der Austauschgeschwindigkeit mit abnehmender Grösse der Phasengrenzfläche sollte dies eine hinreichende Erklärung sein.

Reaktionsort

Ausgehend von dem erwähnten Befund, dass eine heterogene transportlimitierte Reaktion vorliegt, können zwei Möglichkeiten bezüglich des Reaktionsortes diskutiert werden:

(a) Die bereits genannten Reaktionsschritte laufen in der gesamten wässrigen Phase ("bulk") ab, mit dem limitierenden Schritt



(b) Die komplexierenden Reaktionsschritte laufen an der Phasengrenze (bzw. im hydrodynamischen Grenzfilm) ab, was einen Transport der reagierenden Partner aus beiden Phasenkernen zur Phasengrenze als Reaktionsort notwendig macht.

In beiden Fällen handelt es sich um sog. einseitige, weil auf eine Phase beschränkte, Reaktionen, die mit Transportvorgängen verbunden sind. Dies erlaubt eine Berechnung des Reaktionsortes nach dem Hatta-Modell¹¹. Unter den gegebenen Voraussetzungen bot sich der Versuch an, den Reaktionsort auf diese Weise zu berechnen.

Bei der Übertragung dieser Modellvorstellungen auf das vorliegende System hat man davon auszugehen, dass das HDEHP von der Phasengrenze kommend und die Eu-Ionen aus dem bulk der wässrigen Phase kommend, aufeinander zu diffundieren, um in der Reaktionsebene im Abstand x_2 von der Phasengrenze miteinander zu reagieren. Die Reaktionsebene unterteilt auf diese Weise die hydrodynamisch bestimmte Filmdicke x in die beiden Schichten x_1 und x_2 . Ihre Lage stellt sich im stationären Zustand so ein, dass die antransportierten Eu- und HDEHP-Mengen einander äquivalent sind. Für das Schichtdickenverhältnis x_2/x_1 gilt:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{[\text{HDEHP}]^*}{[\text{Eu}^{3+}]}$$

Darin bedeuten $[\text{HDEHP}]^*$ die als konstant angenommene Gleichgewichtskonzentration an der Phasengrenze und $[\text{Eu}^{3+}]$ die Eu-Konzentration in der wässrigen Phase.

Die hydrodynamisch bestimmte Filmdicke wird grössenordnungsmässig für die Flüssig-flüssig-Extraktion mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ angegeben¹². Im vorliegenden Fall ist zusätzlich noch die Porenlänge zu berücksichtigen. Setzt man dafür die Grösse des Kornradius ein, erhält man als maximale Filmdicke einen Wert von $38 \mu\text{m}$. Beim Einsetzen dieser Werte lässt sich für eine Eu-Konzentration von $2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ und 0.14 N HCl der Abstand der Reaktionsebene von der Phasengrenzfläche zu $x_2 = 6 \mu\text{m}$ berechnen. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Komplexbildungsreaktion im hydrodynamischen Grenzfilm, d.h. im wesentlichen in den Poren abläuft und nicht im

bulk der wässrigen Phase. Von den oben genannten Möglichkeiten sollte somit (b) zutreffen.

Auf diese Weise wird auch die oben erwähnte Erhöhung der Austauschgeschwindigkeit mit der Erhöhung der HDEHP-Löslichkeit in der wässrigen Phase plausibel. Durch die erhöhte Löslichkeit vergrößert sich der Wert von x_2 , was bedeutet, dass die Reaktionsebene sich zum Porenausgang hin verschiebt und somit leichter von der turbulenten wässrigen Phase erreicht werden kann. Damit steigt, wie beobachtet, die Geschwindigkeit der Austauschreaktion. Gleichermassen erhöht eine zunehmende Belegung der Matrizen mit der organischen Phase die Transferrate durch Verkürzung der freien Porenlänge. Analog erklärt sich daraus auch die Tatsache, dass im Gegensatz zur Flüssig-flüssig-Extraktion eine Absenkung der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Verdünnung der organischen Phase gefunden wurde. Eine Verdünnung führt zu einer Verkleinerung des Wertes x_2 und damit zu einer Verlagerung der Reaktionsebene in Richtung Phasengrenzfläche, also tiefer in die Poren hinein.

Beeinflussung der Diffusionsprozesse durch die Porengeometrie

Unter der Annahme, dass der Transport der Reaktanden durch Diffusion erfolgt, soll im folgenden geprüft werden, inwieweit diese von der Porengeometrie der Matrizen mitbestimmt wird. Zu diesem Zweck wurden die gemessenen Zeit/Umsatz-Kurven im Hinblick auf das zweite Fick'sche Gesetz ausgewertet. Zur Vereinfachung wurde angenommen:

- (1) Die Konzentration c_0 des HDEHP an der Phasengrenze ist konstant.
- (2) Zum Zeitpunkt des Reaktionsbeginns ($t = 0$) ist die Konzentration des HDEHP in der wässrigen Phase gleich Null.
- (3) Der Diffusionsprozess kann sich in der wässrigen Phase ungehindert fort-pflanzen, bzw. die Beziehung ist solange gültig, bis der HDEHP-Konzentrationsgradient durch die Geometrie der Matrize an seiner Ausdehnung behindert wird.

Es gilt dann:

$$\frac{dn_{Eu}}{dt} = c_0 \cdot q \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}} \quad [\text{min}^{-1}]$$

Die pro Zeiteinheit diffundierende HDEHP-Menge und damit die transportierte Europiummenge n_{Eu} (Mol) ist proportional der HDEHP-Konzentration C_0 (Mol/l) an der Grenzfläche, der Ausdehnung q dieser Grenzfläche und $\sqrt{1/t}$, wobei t die Zeit ist, die seit Reaktionsbeginn verstrichen ist.

Die Funktion $dx/dt = f \sqrt{1/t}$ ergibt bei Erfüllung der unter (1)–(3) genannten Voraussetzungen eine Gerade, die durch den Koordinaten-Nullpunkt geht. In Fig. 5 ist für die Matrize Porasil A diese Funktion aufgetragen. Die Abweichungen von der linearen Beziehung verweisen auf die Verletzung der unter (1)–(3) genannten Bedingungen. In Richtung kleinerer t -Werte (Reaktionsbeginn) schmiegt sich die Funktion asymptotisch dem endlichen Wert von $(dx/dt)_{t=0}$ an, was insbesondere durch eine Verletzung der Bedingung (2) verursacht wird. Bei grossen t -Werten (Reaktionsgleichgewicht) sind die Abweichungen von der Geraden uneinheitlicher und in erster Linie auf eine Behinderung der Ausdehnung des Konzentrationsgradienten durch die Matrize zurückzuführen (Bedingung (3)).

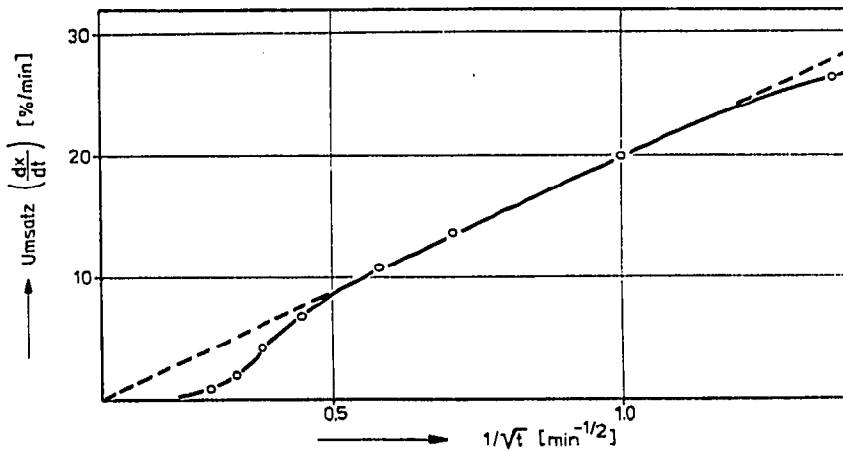


Fig. 5. Auswertung der gemessenen Zeit/Umsatz-Kurven im Hinblick auf das zweite Fick'sche Gesetz.

Aus der Steigung des geradlinigen Teils der Kurven ergeben sich Werte für den Diffusionskoeffizienten D , der die Geschwindigkeit des zugrundeliegenden Transferprozesses charakterisiert. In Fig. 6 ist diese Grösse gegen den Porendurchmesser der untersuchten Matrizen aufgetragen. Danach steigt mit zunehmendem Porendurchmesser die Transferrate, um sich einem Grenzwert zu nähern. Dieser Grenzwert der Transferrate entspricht dem Wert von $D = 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$, der im analogen Flüssig-flüssig-Extraktionssystem gefunden wurde^{9,10}. Somit gelten für das extraktionschromatographische System mit grossem Porendurchmesser die gleichen Stoffaustauschverhältnisse wie für das analoge Flüssig-flüssig-Extraktionssystem.

Mit abnehmendem Porendurchmesser dagegen steigt der Einfluss der unterschiedlichen Porengrössen auf den Stoffaustausch stark an. Zur besseren Verdeutlichung dieser Behinderung ist in Fig. 7 an Stelle $(dx/dt)_{\text{Eu}}/dt$ der reziproke Wert der Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung $1/t(\Delta G=0)$ gegen den mittleren Porendurchmesser

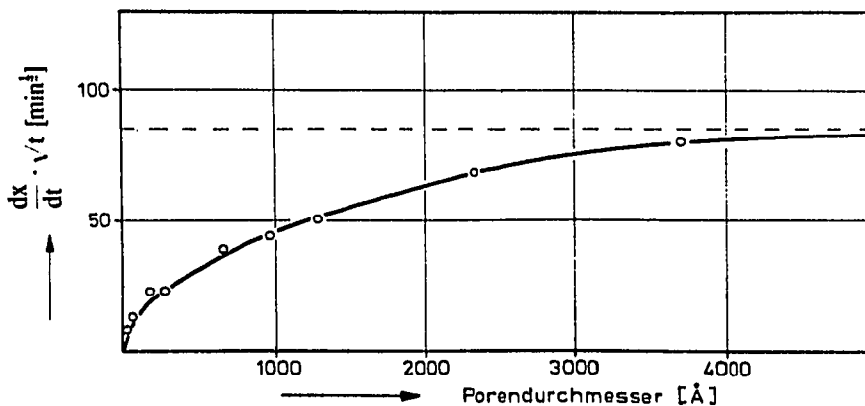


Fig. 6. Änderung der durch den Ausdruck $(dx/dt)\sqrt{t}$ charakterisierten Austauschgeschwindigkeit mit dem mittleren Porendurchmesser der verwendeten Matrizen.

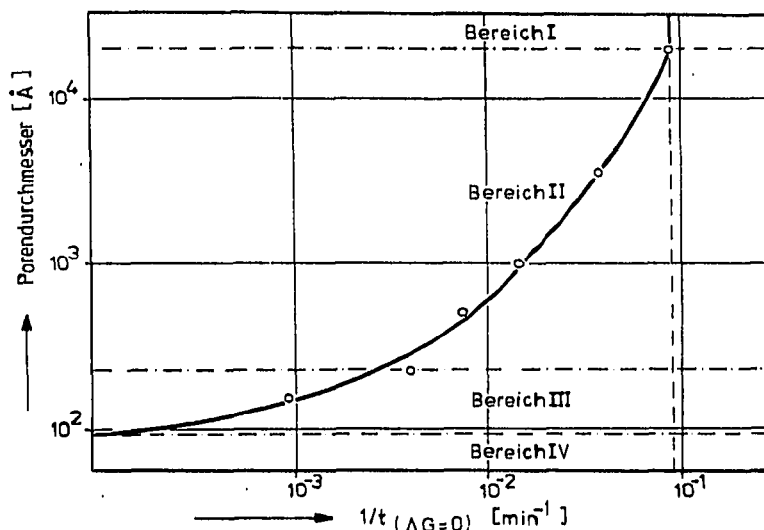


Fig. 7. Reziproke Auftragung der bis zur Gleichgewichtseinstellung erforderlichen Zeit t in Relation zum Porendurchmesser.

aufgetragen. Auf diese Weise lassen sich vier Bereiche mit einer unterschiedlichen Abhängigkeit der Transferrate vom Porendurchmesser feststellen:

Bereich I: Porendurchmesser $> 20,000 \text{ \AA}$ ($= 2 \mu\text{m}$). Der Extraktionsmittelfilm ist durch die Poren ungehindert zugänglich, es besteht keine Transporthemmung. Die Transferrate entspricht der des analogen Flüssig-flüssig-Extraktionssystems.

Bereich II: $20,000 \text{ \AA} > \text{Porendurchmesser} > 230 \text{ \AA}$. Die Transferrate verringert sich proportional mit der Abnahme des Porendurchmessers, es gilt: $(d\eta/dt) \sim \text{Porendurchmesser}$.

Bereich III: $230 \text{ \AA} > \text{Porendurchmesser} > 90 \text{ \AA}$. Die Austauschgeschwindigkeit ändert sich mit der dritten Potenz des Porendurchmessers, entsprechend: $(d\eta/dt) \sim (\text{Porendurchmesser})^3$. Dies weist auf eine starke Hemmung des HDEHP-Transportes in den Poren mit einem Durchmesser kleiner 230 \AA hin, die vermutlich durch starke Wechselwirkungen der diffundierenden HDEHP-Moleküle mit den belegten Porenwänden verursacht wird. Mit der geringen HDEHP-Konzentration in der wässrigen Phase und der kubischen Abhängigkeit der Transferrate vom Porendurchmesser lässt sich die Analogie des HDEHP-Transportes mit einer Knudsenströmung begründen.

Bereich IV: Porendurchmesser $< 90 \text{ \AA}$. Aufgrund der sehr starken geometrischen Hinderung stellt sich überhaupt kein Gleichgewicht mehr ein. Die Poren sind zu klein, als dass die Bildung des Eu-HDEHP-Komplexes stattfinden könnte. Das steht in Übereinstimmung zu den Ergebnissen der Kapazitätsbestimmung¹.

DANK

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Förderung dieser Arbeit durch die Bereitstellung finanzieller Mittel.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Kinetik des Europiumaustausches in dem extraktionschromatographischen System HDEHP-HCl in Abhängigkeit von den geometrischen Kennwerten der Trägermaterialien (Matrizen) untersucht. Als Trägermaterialien dienten kugelförmige Kieselgele mit einem mittleren Korndurchmesser von $56 \mu\text{m}$. Die Oberflächen der verschiedenen, vermessenen Präparate lagen zwischen 1 und $295 \text{ m}^2/\text{g}$, der häufigste Porendurchmesser im Bereich von $117\text{--}5500 \text{ \AA}$. Die Belegung der silikonisierten Matrizen mit HDEHP betrug einheitlich 10 Gew. %.

Die Kinetik des Europiumaustausches wurde als heterogene, transportlimitierte Reaktion in der wässrigen Phase erkannt. Der instationäre Austausch wird mit dem zweiten Fick'schen Gesetz beschrieben. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt muss der Transport der HDEHP-Moleküle von der Grenzfläche in die wässrige Phase betrachtet werden. Für diesen geschwindigkeitsbestimmenden Transportschritt wurde sowohl seine Länge (= Abstand Phasengrenzfläche-Reaktionsebene, in der die Komplexbildung des Europiums stattfindet) als auch seine unterschiedliche Behinderung bei verschiedenem Porendurchmesser behandelt. Es werden vier Porengrößenbereiche diskutiert, bei denen sich eine unterschiedlich starke Behinderung dieses Transportvorganges feststellen lässt. Dabei konnte für einen Porengrößenbereich (Porendurchmesser $> 2 \mu\text{m}$) die Übereinstimmung der Austauschgeschwindigkeit mit der des analogen Extraktionssystems nachgewiesen werden. Die Änderung der Austauschgeschwindigkeit mit zunehmender HDEHP-Belegung der Matrizen konnte unter Berücksichtigung der vorliegenden Ergebnisse über den Einfluss der HDEHP-Löslichkeit in der wässrigen Phase erklärt werden.

LITERATUR

- 1 R. F. Nolte, S. Specht und H.-J. Born, *J. Chromatogr.*, 110 (1975) 239.
- 2 S. Specht, B. O. Schütz und H.-J. Born, *J. Rad. Anal. Chem.*, 21 (1974) 167.
- 3 S. Specht, R. F. Nolte und H.-J. Born, *J. Rad. Anal. Chem.*, 21 (1974) 119.
- 4 E. P. Horwitz, C. A. A. Bloomquist, D. J. Hederson und D. E. Nelson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 3255.
- 5 D. F. Peppard, G. W. Mason, J. L. Maier und W. J. Driscoll, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4 (1957) 334.
- 6 J. W. Roddy, C. F. Coleman und S. Arai, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 1099.
- 7 S. M. Karpacheva, *Radiokhimiya*, 11 (1969) 37.
- 8 D. Dryssen, *Acta Chem. Scand.*, 11 (1957) 1771.
- 9 J. Bosholm und W. Pippel, *Z. Phys. Chem.*, 227 (1964) 217.
- 10 S. J. Lyle, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 1380.
- 11 S. Hatta, *Tech. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 10 (1932) 119.
- 12 K. Hillekamp, *Dissertation*, Technische Universität München, München, 1971.