

**Einfluß der Füllung auf  
das extraktionschromatographische Verhalten Seltener Erden  
im System Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure—  
Chromosorb—Salzsäure**

Von

**Chr. Vasilev, L. Faitondjiev**

Aus der Abteilung für NE-Metallurgie des Chemisch-technologischen  
Instituts, Sofia, Bulgarien,

und **I. Havezov**

Aus dem Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der  
Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

*(Eingegangen am 10. Juni 1974)*

*Influence of Packing on the Extraction Chromatographic  
Behavior of the Rare Earths in the System Di-(2-ethyl-  
hexyl)phosphoric Acid—Chromosorb—Hydrochloric Acid*

The effect of saturation of the support with extractant on the height equivalent to a theoretical plate and capacity was studied from 0.25 to 1 g Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid per gram Chromosorb. The results were obtained in the case of high loading with Rare Earths in the column.

Bei der Extraktionschromatographie ist die Säulenfüllung ein stark absorptionsfähiger, inerte, hydrophobierter Stoff, der mit einem Extrahenten bedeckt ist. Das Interesse an der Extraktionschromatographie wurde durch den großen Vorteil der Methode verursacht, nämlich die große Anzahl verschiedenartiger Extraktionsmittel, die die besten Trennungs-Bedingungen geben in Verbindung mit den vielseitigen Möglichkeiten der Chromatographie, d. h. die ganz einfache Realisierung einer großen Anzahl von Verteilungen, die notwendig sind zur Trennung von Gemischen aus Komponenten mit ähnlichen Eigenschaften. Die Extraktionschromatographie hat ihre Erfolge bei den schwierigsten Trennungen, Seltener Erden und Aktiniden, gezeigt.

Der Hauptteil der bisherigen Untersuchungen erfolgte mit radio-

chemischen Methoden, welche nur einen kleinen Teil der Kapazität der Säulenbeladung mit Seltenen Erden nutzten<sup>1-5</sup>.

Ziel unserer Arbeit war die Untersuchung des Extrahentenzustandes auf dem Träger bei hohen Konzentrationen der organischen Phase und der Einfluß der letzteren auf die dynamischen Eigenschaften der Säule bei höheren Konzentrationen der Metallionen.

### Experimenteller Teil

Als stationäre Phase (Extraktionsmittel) wurde Di-(2-äthylhexyl)-phosphorsäure (*HDÄHP*) benutzt, welche nach <sup>6</sup> gereinigt war, um die synergetischen Effekte auszuschließen, die von den Verunreinigungen herrühren.

Als mobile Phase (Eluens) dienten Salzsäure-Lösungen unterschiedlicher Konzentration. Die Salzsäure (p. A.) wurde zusätzlich durch Destillation gereinigt.

Als Trägermaterial wurde Chromosorb W AW DMCS verwendet, eine speziell verarbeitete, poröse Kieselgur, hydrophob gemacht durch Dimethylchlorsilan; Korngröße etwa 100—120 mesh. Die Reinheit der Seltenen Erden war 99,9%. Sie wurden im Filtrat komplexometrisch bestimmt<sup>7</sup>.

Zur Herstellung der Säulenfüllung wurden Chromosorb und *HDÄHP* in Massenverhältnissen 1 : 1, 4 : 3, 2 : 1, 4 : 1 unter ständigem Rühren mit Hexan p. A. zugesetzt. Die Lösungsmittelreste ließen sich unter vermindertem Druck und durch Erwärmen auf 60 °C bis zum konstanten Gewicht entfernen.

Verwendet wurden Glassäulen 360 × 10 mm, die mit einem Heizmantel versehen waren. Die Säulenfüllung wurde als wäßr. Suspension in die Trennsäule eingeführt. An den Körnchen anhaftende Luftbläschen wurden durch verminderten Druck und Erwärmen auf 60 °C entfernt.

Das freie Kolonnenvolumen ließ sich ermitteln, indem 1N-HCl auf die Kolonne gegeben und das Filtrat acidimetrisch titriert wurde.

### Ergebnisse und Diskussion

Es wurde der Einfluß der Zusammensetzung der Füllung auf die Effektivität der extraktionschromatographischen Trennung untersucht.

Tab. 1 zeigt die Ergebnisse, die für die Höhe des effektiven theoretischen Bodens (*H*) bei Füllungen unterschiedlicher Verhältnisse *HDÄHP* zu Chromosorb ermittelt wurden. *H* wurde nach *Glueckauf*<sup>3, 4, 8</sup> berechnet. Man sieht, daß *H* bei höherer Beladung (1 : 2) des Trägers mit Extrahent größer wird, d. h. daß dynamische Eigenschaften der Säule verschlechtert werden.

Zur besseren Erklärung des Einflusses der *HDÄHP*-Menge auf den Träger wurde die Beladung der Säulen, enthaltend 2 g Füllung, bei unterschiedlichen Verhältnissen *HDÄHP* zu Chromosorb untersucht. Die Konzentration Seltener Erden in der Ausgangslösung war 4,0 mg/ml

und der Salzsäure 0,01N- (Abb. 1, 2). In Tab. 2 sind die ermittelten Ergebnisse dargestellt. Zum Vergleich sind die theoretischen Kapazitäten gegeben, die dem monomeren [Gl. (1)] und dimeren [Gl. (2)] Mechanismus der Extraktion Seltener Erden mit HDÄHP entsprechen<sup>9</sup>.

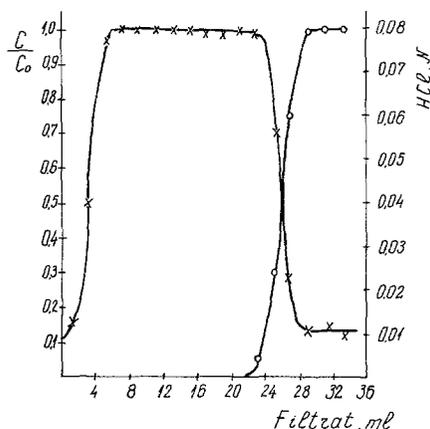


Abb. 1. Kurve der Sättigung der Kolonne mit 2 g Füllung (1 g HDÄHP : 2 g Chromosorb).  $\bigcirc$  —  $\frac{C}{C_0}$ ;  $C$ : Konzentration des Nd im Filtrat,  $C_0$ : Konzentration des Nd in der Ausgangslösung ( $C_0 = 4,0$  mg/ml).  $\times$  Veränderung der HCl-Konzentration im Filtrat

Tabelle 1. *Einfluß der Füllung auf H. Eluens 0,62n-HCl; Fließgeschwindigkeit 0,5 ml/min; Beladung mit Nd: 50 mg; Füllung 6,81 g*

Füllung (g HDÄHP : g Chromosorb)	H (cm)
1 : 1	0,86
3 : 4	0,75
3 : 5	0,60
1 : 2	0,34
1 : 4	0,21



$w$  wäßrige Phase,  $o$  organische Phase.

Man sieht aus den Werten in Tab. 2, daß der monomere Mechanismus bei den Bedingungen der Sättigung der Kolonne mit Seltenen Erden der wahrscheinlichste ist.

Bei Bedingungen, welche Sättigung der Kolonne imitieren, wurde die extrahierte Verbindung des Nd mit HDÄHP bei pH = 2 isoliert.

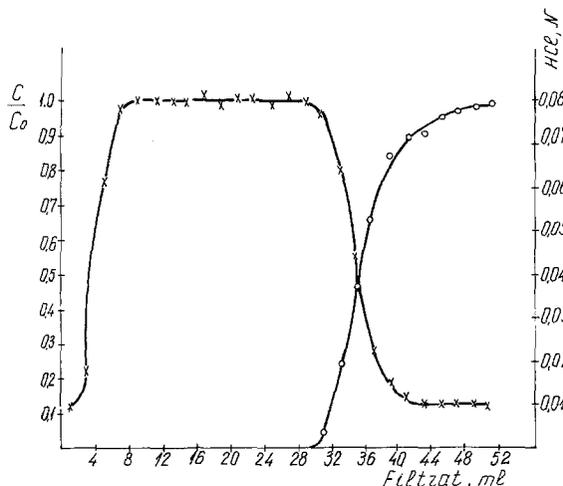


Abb. 2. Kurve der Sättigung der Kolonne mit 2 g Füllung (1 g HDÄHP : 1 g Chromosorb). (Bezeichnung wie Abb. 1)

Tabelle 2. Theoretische und experimentelle Kapazität der Füllung bei unterschiedlicher Beladung des Trägers mit HDÄHP

Füllung g HDÄHP : g Chromosorb	Theoretische Kapazität		Experimentelle Kapazität mgÄqu./ g Füllung	Experimentelle Kapazität, %	
	mgÄqu./g Füllung			%	
	gemäß Gl. (2)	gemäß Gl. (1)		gemäß Gl. (2)	gemäß Gl. (1)
1 : 1	0,778	1,556	1,33	172	86
3 : 4	0,665	1,330	1,20	180	90
1 : 2	0,517	1,034	0,91	176	88
1 : 4	0,310	0,620	0,55	178	89

Das ist eine feste, paraffinartige Verbindung mit rosa Farbe, deren Absorption im IR-Spektrum untersucht wurde. Parallel wurde das Spektrum der reinen HDÄHP aufgenommen (Abb. 3). In ihrem Spektrum kann man formal vier Gruppen Absorptionsbanden unterscheiden<sup>10</sup>: 1. 770, 1390, 1470 cm<sup>-1</sup>, bedingt von den Deformations- und Gitter-

schwingungen des 2-Äthylhexyl-Radikals; 2. 1650—1750, 2100—2400, 2550—2800  $\text{cm}^{-1}$  infolge der Gruppe P—O—H; 3. 1230  $\text{cm}^{-1}$  bedingt von der Gruppe P=O; 4. 1035  $\text{cm}^{-1}$  infolge der Gruppe P—O—R (R = 2-Äthylhexyl).

Einzig nur die Schwingungen von der ersten Gruppe wurden im Vergleich mit dem Spektrum der Verbindungen des Nd mit HDÄHP nicht verändert. Gleichzeitig sind die Absorptionsbanden des P—O—H (1650—1750, 2100—2400, 2550—2800  $\text{cm}^{-1}$ ) fast verschwunden. Die

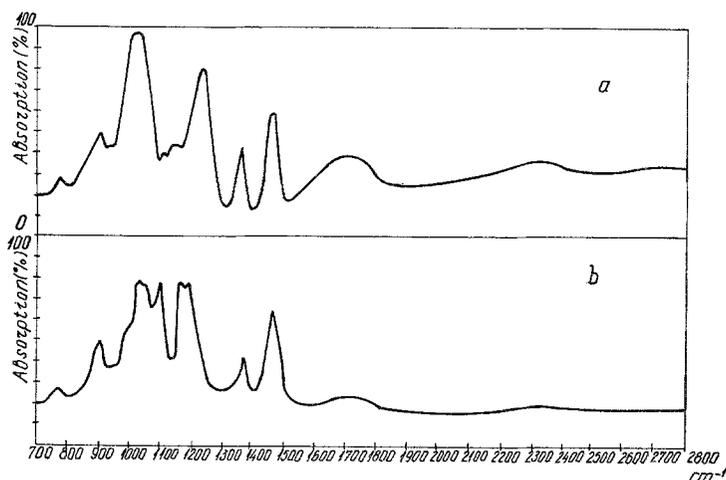
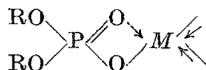


Abb. 3. IR-Spektrum der reinen HDÄHP (a) und ihrer Verbindung mit Nd (b)

Bande im Bereich 1230  $\text{cm}^{-1}$  zeigt komplizierte Veränderungen und wird zu einer niedrigeren Frequenz verschoben, wo sie in zwei Banden 1170 und 1185  $\text{cm}^{-1}$  gespalten wird. Es erscheint auch eine neue intensive Bande — 1100  $\text{cm}^{-1}$  zuzuordnen der Gruppe POO<sup>-10</sup>. Besonders schwer zu analysieren sind die Deformationen im Bereich 1035  $\text{cm}^{-1}$ . Sie hängen wahrscheinlich von den Änderungen der Gruppe P—O—H ab, die oft hier anwesend ist<sup>11</sup>; im Spektrum der reinen HDÄHP ist sie aber durch die intensiv in diesem Bereich absorbierende P—O—R-Gruppe maskiert.

Bei dem Vergleich der reinen HDÄHP mit ihrer Verbindung mit Nd erwies sich, daß das Metall mit beiden funktionellen Gruppen der Säure (P=O und P—O—H) reagiert und einen Chelatring bildet.



Diese Schlußfolgerungen stimmen mit der ermittelten chemischen Zusammensetzung der Verbindung überein, die der Formel  $\text{Nd}(\text{D}\ddot{\text{A}}\text{H}\text{P})_3$  entspricht, mit 12% Neodym.

Das zeigt deutlich, daß bei Beladung der Säule mit Seltenen Erden ein fester, paraffinartiger Stoff —  $\text{Nd}(\text{D}\ddot{\text{A}}\text{H}\text{P})_3$  — entsteht [s. Gl. (1) und Tab. 2], der in ganz dünner Schicht auf das Trägermaterial aufzieht. Wenn die Schicht dicker würde, könnte nicht mehr als 90% der  $\text{HD}\ddot{\text{A}}\text{HP}$  am Extraktionsprozeß teilnehmen, weil unter diesen Bedingungen kein Massenaustausch möglich wäre. Aus Tab. 2 ist zu sehen, daß diese Schlußfolgerungen für alle untersuchten Füllungen gültig bleiben.

Die Sättigungskurven (Abb. 1 und 2) zeigen auch die Kinetik des Extraktionsprozesses. Bei der Analyse der Kurve auf Abb. 1 ist eine steile Sättigungsfront bei Füllung 1 : 2 (ganz analog ist auch das Ergebnis bei 1 : 4) und auch eine volle Symmetrie der einzelnen Abschnitte der Kurve dem Inflexionspunkt gegenüber zu sehen. Das zeigt, daß bei diesen Verhältnissen von  $\text{HD}\ddot{\text{A}}\text{HP}$  zu Chromosorb die mit Extrahent bedeckte Fläche des Trägers in allen Punkten der verlaufenden Extraktionsprozesse gleichwertig ist. Mit der auf dem gleichen Bild gezeigten parallelen Kurve der Aciditätsänderung im Filtrat wird der Ionenaustauschcharakter des Extraktionsprozesses illustriert [Gl. (1)]. Obwohl sich die  $\text{H}^+$ -Konzentration im Sättigungsprozeß etwa um eine Größenordnung ändert, wirkt sie nicht stark auf die Form der Sättigungskurve ein, d. h. auf die in der Säule verlaufenden Prozesse.

Die Sättigungskurve bei Füllung 1 : 1 (Abb. 2; wie auch die ganz ähnliche Kurve bei 3 : 4) hat eine steile Front, aber in der Endphase ist sie langgezogen. Das zeigt eine kinetische Begrenzung bei dem Extraktionsprozeß; sie hängt wahrscheinlich von dem Zusammenkleben mehrerer Teilchen der Füllung im Verhältnis Extrahent zu Träger  $> 1 : 2$  ab. Die Kornaggregate sind gut in der wäßrigen Suspension zu sehen. Das erklärt die große  $\text{HD}\ddot{\text{A}}\text{HP}$ -Menge — mehr als 10% —, deren Kapazität unbenutzt für diese Füllungen bleibt. (Die Verluste bei der Vorbereitung der Säulenfüllung waren in allen Fällen nur gegen 1%; sie erklären nicht die Kapazitätsunterschiede.)

Bei Füllungen mit niedriger Beladung mit Extrahent kann man die Erniedrigung der Kapazität um 10% mit der komplizierten porösen Struktur des Trägers erklären. Kieselgurkörnchen haben viele Poren, die bei Chromosorb W eine mittlere Größe von 8—9  $\mu$  haben — das ist die ursprüngliche Struktur des Trägers. Die Porenwände sind mit noch kleineren Poren bedeckt — das ist die sekundäre Struktur des Trägers<sup>12</sup>. Sie steht in Verbindung mit der tertiären Struktur, die viel feiner porös ist. Von den Kapillarkräften werden zuerst die feinsten Poren

ausgefüllt und dann die anderen. So bleibt der Extrahent in dem großen Teil der Poren, die nicht die ursprüngliche Struktur des Trägers bilden, weit von den Massenaustauschprozessen, weil ihre Öffnungen mit festem  $\text{Nd}(\text{DÄHP})_3$  verstopft sind.

Die Kapazitätsunterschiede, entstanden aus der Struktur des Trägers, sind der Hauptfaktor bei der Erniedrigung der Kapazität auch bei den Füllungen mit hoher Beladung mit Extrahent, aber hier stört zusätzlich das Zusammenkleben der Teilchen, wie schon oben behandelt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *E. Cerrai* und *C. Testa*, *Energ. Nucleare* **9**, 377 (1962).
- <sup>2</sup> *T. Pierce* und *P. Peck*, *Nature* [London] **194**, 84 (1962).
- <sup>3</sup> *R. Sochacka* und *R. Siekierski*, *J. Chromatogr.* **16**, 376 (1964).
- <sup>4</sup> *H. Grosse-Ruyken* und *J. Bosholm*, *J. Prakt. Chem.* [4] **25**, 79 (1964).
- <sup>5</sup> *M. Riccato* und *G. Herrmann*, *Radiochim. Acta*, **8**, 127 (1970).
- <sup>6</sup> *J. Partridge* und *R. Jensen*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2587 (1969).
- <sup>7</sup> *G. Tereshin* und *I. Tananaev*, *Z. J. Anal. Khim.* [russ.] **17**, 526 (1962).
- <sup>8</sup> *E. Glueckauf*, *Trans. Farad. Soc.* **51**, 34 (1955).
- <sup>9</sup> *D. F. Peppard*, *Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions*, in: *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 9. (*H. J. Emeléus* und *A. G. Sharpe*, Hrsg.), S. 1. New York: Academic Press. 1966.
- <sup>10</sup> *D. F. Peppard*, *J. R. Ferraro* und *G. W. Mason*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **7**, 231 (1958); *D. F. Peppard* und *J. R. Ferraro*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 275 (1959); *J. R. Ferraro* und *D. F. Peppard*, *Nucl. Sci. a. Engng.* **16**, 389 (1963).
- <sup>11</sup> *L. J. Bellamy*, *The infra-red spectra of complex molecules*. (Russische Übersetzung: *Infrakrasnie spektri slozhnich molekul*, S. 453.) Moskau: Inostrannaja Literatura. 1963.
- <sup>12</sup> *D. M. Ottenstein*, *The Chromatographic Support*, in: *Advances in Chromatography*, Vol. 3 (*J. C. Giddings* und *R. A. Keller*, Hrsg.), S. 137. New York: Marcel Dekker. 1966.

*Prof. Chr. Vasilev*  
*Abteilung für NE-Metallurgie*  
*Chemisch-technologisches Institut*  
*Sofia 56*  
*Bulgarien*