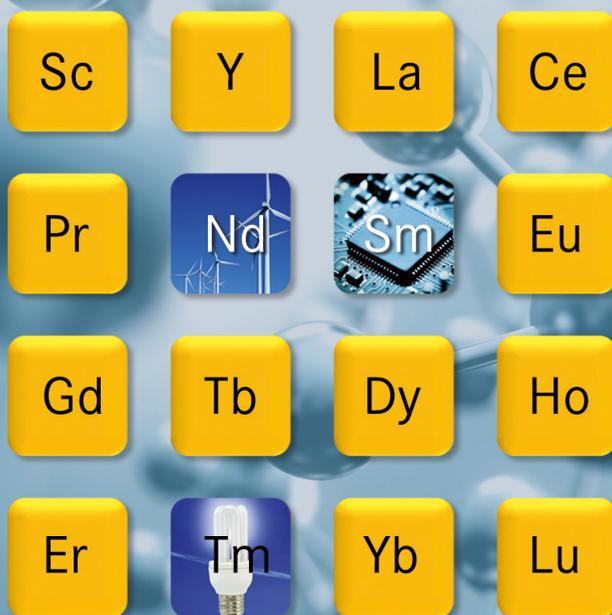


# Intragruppentrennung Seltener Erden mittels neuer phosphororganischer Liganden

Sanela Hadić



Energie & Umwelt/  
Energy & Environment  
Band/ Volume 364  
ISBN 978-3-95806-215-3





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung  
Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6)

# Intragruppentrennung Seltener Erden mittels neuer phosphororganischer Liganden

Sanela Hadić

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 364

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-215-3

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
52425 Jülich  
Tel.: +49 2461 61-5368  
Fax: +49 2461 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
[www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Bildnachweis Titelseite: © fotolia.com: 123dartist (Moleküle), montypeter (elektronische Komponenten),  
creative studio (Sparlampe), kaimanblu (Windturbinen)

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2017

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 364

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

ISSN 1866-1793  
ISBN 978-3-95806-215-3

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).



This is an Open Access publication distributed under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/),  
which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

# Kurzfassung

Seltene Erden (SE) besitzen außergewöhnliche magnetische, fotophysikalische und chemische Eigenschaften und kommen in zahlreichen Hoch-Technologien zum Einsatz. Die Isolierung von reinen Seltenen Erden aus primären und sekundären Rohstoffen ist aufgrund ihrer sehr ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften bis heute sehr anspruchsvoll. Im Fokus der Untersuchungen dieser Arbeit stand die Optimierung der hydrometallurgischen Trennung von benachbarten Seltenen Erden (z. B. Praseodym/Neodym) mithilfe von neuen selektiven Extraktionsmitteln.

Die Trennung von Seltenen Erden (Yttrium und alle Lanthanide außer Promethium) wurde mittels vierzehn neuer phosphororganischer Verbindungen untersucht. Neuartige sauerstoffhaltige Phosphinsäuren erreichten gute Trennergebnisse für schwerere Lanthanide (Dysprosium bis Lutetium). Für leichtere Lanthanide (Lanthan bis Neodym) wurden mithilfe des synergistischen Systems, bestehend aus einer aromatischen Dithiophosphinsäure und dem Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) als Co-Extraktand, gute Trennergebnisse erzielt. Optimierungstudien dieses Extraktionssystems führten zu einem außerordentlich hohen Abtrennfaktor (SF) von 4,21 zwischen Praseodym und Neodym.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit lag darin, ein Verständnis für die zugrunde gelegten Extraktionsmechanismen zu entwickeln. Mithilfe der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) und der Kernspinresonanzspektroskopie ( $^1\text{H-NMR}$ ) wurden vielversprechende Extraktionssysteme hinsichtlich ihrer Komplexstöchiometrie detaillierter untersucht. Die Studien zeigten, dass die Selektivität insbesondere von der Koordinationszahl im Komplex abhängt. Schließlich wurden aus temperaturabhängigen Extraktionsversuchen wichtige thermodynamische Daten ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$  und  $\Delta S$ ) ermittelt, die zusätzliche Informationen zur Selektivität benachbarter Seltener Erden lieferten.

Zur Überprüfung der Prozessstauglichkeit der untersuchten Extraktionssysteme wurden Langzeituntersuchungen bezüglich der chemischen Stabilität von Liganden durchgeführt. Mit qualitativen und quantitativen Analysemethoden (u. a. GC-MS) wurden Zersetzungsprodukte identifiziert und Zersetzungsreaktionen vorgeschlagen. Die Auswirkungen dieser Zersetzungen auf das Separationsvermögen des Extraktionsmittels wurden in Extraktionsstudien über einen Zeitraum von bis zu zehn Monaten verfolgt.



# Abstract

Rare earth elements (REE) have unique magnetic, photophysical, and chemical properties and they are therefore used in numerous high-technology applications. However, to this day, the isolation of pure rare earths from primary and secondary raw materials is very challenging. In this work, the hydrometallurgical separation of neighboring rare earths (e.g., praseodymium/neodymium) was optimized with novel selective extraction agents.

The separation of rare earths (yttrium and all lanthanides except promethium) was investigated with fourteen new organophosphorus compounds. Oxygen-bearing phosphinic acids yielded good separation results for heavy rare earths (dysprosium to lutetium). For light rare earths (lanthanum to neodymium), particularly high separation factors were realized with synergistic systems containing an aromatic dithiophosphinic acid and a co-extractant, such as tris (2-ethylhexyl) phosphate (TEHP). Optimization studies of the latter extraction system revealed an extremely high separation factor (SF) of 4.21 between praseodymium and neodymium.

Another focus of this work was to understand the extraction mechanism. With the aid of nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H-NMR}$ ) and time-resolved laser fluorescence spectroscopy (TRLFS), the complex stoichiometry of promising extraction systems was examined. Studies revealed a dependency between the selectivity for rare earths and the coordination number of the formed complexes. In addition, temperature-dependent extraction experiments were performed and thermodynamic data ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ , and  $\Delta S$ ) determined. These data provided additional information about the origin of selectivity for neighboring rare earths.

With regard to the industrial capability of the investigated extraction systems, the chemical durability of ligands was studied under process-relevant conditions. Qualitative and quantitative analytical methods (e.g., GC-MS) were used in long-term experiments to determine the ligand degradation. After the decomposition products had been identified, reaction paths were proposed. The impact of this decomposition on the separation of rare earths was followed, in single extraction experiments, over a period of up to several months.



# Abkürzungsverzeichnis

aq.	wässrig (engl. aqueous)
CN	Koordinationszahl (engl. coordination number)
D	Verteilungsverhältnis (engl. distribution ratio)
DTPS	Dithiophosphinsäure
engl.	englisch
eq.	Gleichgewicht (engl. equilibrium)
ESI-MS	Elektrospray-Ionisation Massenspektroskopie (engl. electrospray ionisation mass spectrometry)
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. extended X-ray absorption fine structure)
Gew. %	Gewichtsprozent
Gl.	Gleichung
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma mass spectrometry)
initial	anfänglich, vor der Extraktion
$K_{\text{Ex}}$	Extraktions-Gleichgewichtskonstante
K	Kelvin
$L_{\text{alt}}$	gealterter Ligand
LCAO	Lineare Kombination von Atomorbitalen (engl. linear combination of atomic orbitals)
LH	kationenaustauschender Ligand
$\text{Ln}$	Lanthanide
LUCA	Prozess zur Actiniden(III)/Lanthaniden(III) Abtrennung und anschließender Americium/Curium Trennung (Lanthaniden Und Curium Americium Trennung)
min	Minuten
$M^{n+}$	n-fach positiv geladenes Metallion
MW	Molekulargewicht (engl. molecular weight)
n.b.	nicht bestimmt
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance)
org.	organisch
Ph	Phenyl

## Abkürzungsverzeichnis

---

pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität (lateinisch: potentia Hydrogenii)
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
R	Proton, Aryl- oder Alkylgruppe
SE	Seltene Erden
SECl <sub>3</sub>	Seltenerd(III)chloride
SF	Abtrennfaktor (engl. separation factor)
Syn	Synergist, Co-Extraktand
UV-Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
$X_{(CIPh)_2PSSH/TEHP}$	Molenbruch von [(CIPh) <sub>2</sub> PSSH]/[TEHP]
Z	Ordnungszahl

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Grundlegende Aspekte zu Seltenen Erden</b> .....	<b>3</b>
2.1.1	Seltene Erden und ihre chemischen Eigenschaften .....	3
2.1.2	Verwendung von Seltenen Erden .....	6
2.1.3	Wirtschaftliche Bedeutung von Seltenen Erden .....	7
2.1.4	Minerale von Seltenen Erden.....	8
2.1.5	Aufbereitung von Seltenerdzerzen .....	9
<b>2.2</b>	<b>Verfahrenstechniken der Seltenerdintragruppentrennung</b> .....	<b>10</b>
2.2.1	Stand der Technik zur Intragruppentrennung von Seltenen Erden.....	10
2.2.2	Seltenerdseparation mit der Flüssig-Flüssig Extraktion .....	12
2.2.3	Ausgewählte Extraktionsmechanismen .....	14
2.2.4	Synthese phosphororganischer Liganden .....	15
2.2.5	Ligandenkriterien für den industriellen Einsatz.....	16
2.2.6	Stabilität und Zersetzung ausgewählter Extraktionsmittel .....	17
<b>2.3</b>	<b>Analyse- und Auswertemethoden</b> .....	<b>19</b>
2.3.1	Reinheitsbestimmung phosphororganischer Liganden.....	19
2.3.2	Konzentrationsbestimmung Seltener Erden.....	20
2.3.3	Theoretischer Hintergrund zur Steigungsanalyse.....	21
2.3.4	Grundlagen der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie.....	23
2.3.5	Grundlagen der Gaschromatographie-Massenspektrometrie .....	25
<b>3</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Chemikalien</b> .....	<b>29</b>
4.1.1	Phosphororganische Liganden.....	29
4.1.2	Seltenerdchloride .....	32
4.1.3	Weitere Chemikalien .....	33
<b>4.2</b>	<b>Geräte</b> .....	<b>33</b>
4.2.1	Potentiometrische Titration .....	33
4.2.2	Extraktion und Phasentrennung.....	33
4.2.3	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) .....	33
4.2.4	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) .....	33
4.2.5	Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS) .....	34
4.2.6	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) .....	34
<b>4.3</b>	<b>Durchführung der Versuche und Probenpräparation</b> .....	<b>34</b>
4.3.1	Löslichkeitstest in organischen und wässrigen Medien.....	34
4.3.2	Extraktionsdurchführung .....	35
4.3.3	Durchführung der Langzeitstabilitätsstudien.....	35
4.3.4	Bestimmung der Metallionenkonzentration mittels ICP-MS .....	36

4.3.5	Probenpräparation zur NMR-Spektroskopie .....	36
4.3.6	Probenpräparation und Durchführung der TRLFS.....	36
4.3.7	Probenpräparation und Durchführung der GC-MS .....	37
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>39</b>
<b>5.1</b>	<b>Neue Extraktionssysteme auf Basis phosphororganischer Liganden .....</b>	<b>39</b>
5.1.1	Phosphorsäuren und Phosphonsäuren .....	39
5.1.2	Phosphinsäuren.....	43
5.1.3	Extraktionsverhalten sauerstoff- und schwefelhaltiger Liganden .....	47
5.1.4	Variation der Dithiophosphinsäure.....	50
5.1.5	Einfluss des Co-Extraktanden .....	53
5.1.6	Untersuchungen des (C1Ph) <sub>2</sub> PSSH/TEHP Extraktionssystems.....	61
5.1.6.1	Optimierung des Ligand-Synergist Konzentrationsverhältnisses .....	61
5.1.6.2	Einflüsse des organischen Lösungsmittels.....	66
5.1.6.3	Beladungskapazität des Extraktionsmittels.....	67
5.1.6.4	Weiterführende Betrachtungen des (C1Ph) <sub>2</sub> PSSH/TEHP Systems.....	71
<b>5.2</b>	<b>Stöchiometrie der extrahierten Komplexspezies .....</b>	<b>75</b>
5.2.1	Aggregation von (C1Ph) <sub>2</sub> PSSH und (C1Ph) <sub>2</sub> POOH.....	76
5.2.2	Komplexierung von SE(III) mit (C1Ph) <sub>2</sub> PSSH und TEHP.....	81
5.2.3	Komplexierung von SE(III) mit (C1Ph) <sub>2</sub> POOH .....	91
5.2.4	Speziation der Eu(III)-(C1Ph) <sub>2</sub> POOH bzw. -(CH <sub>3</sub> Ph) <sub>2</sub> POOH Komplexspezies mittels TRLFS .....	104
<b>5.3</b>	<b>Chemische Langzeitstabilität von Extraktionsmitteln .....</b>	<b>115</b>
5.3.1	Stabilität von sauerstoffhaltigen Phosphorsäuren .....	115
5.3.2	Einfluss der Alterung der Dithiophosphinsäure auf die Seltenerdextraktion. ....	118
5.3.3	Identifikation der Zersetzungsprodukte von (C1Ph) <sub>2</sub> PSSH .....	121
5.3.4	Stabilität von Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) .....	126
5.3.5	Einfluss der Dithiophosphinsäurezersetzung auf die Seltenerdextraktion im synergistischen System.....	127
5.3.6	Identifikation der Zersetzungsprodukte von (C1Ph) <sub>2</sub> PSSH/TEHP mittels <sup>31</sup> P-NMR und GC-MS .....	131
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>145</b>
<b>7</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>151</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>153</b>

# 1 Einleitung

Als Seltene Erden (SE) wird eine Gruppe von siebzehn Elementen bezeichnet, die sehr ähnliche chemische Eigenschaften haben.<sup>[1]</sup> Dazu gehören Scandium, Yttrium und alle Lanthanide. Derzeit zählen Seltene Erden zu den begehrtesten Rohstoffen der Welt, da sie in zahlreichen neuartigen Technologien verwendet werden.<sup>[2]</sup> Aufgrund ihrer außergewöhnlichen magnetischen, fotophysikalischen und chemischen Eigenschaften bewirkt bereits ein geringer Zusatz von Seltenen Erden zu anderen Metallen wirksame Eigenschaftsänderungen. Dadurch erschließt sich eine Vielzahl neuer Anwendungsgebiete, beispielsweise in der Automobilindustrie oder der Informations-, Kommunikations-, Material- oder Energietechnik.<sup>[3]</sup> Einer breiten technischen Nutzung steht der bisher hohe Kostenaufwand der Isolierung der Seltenerdmetalle entgegen.<sup>[4]</sup>

Die „Seltene“ Erden sind in der Natur nicht so selten, wie ihr Name vermuten lässt. Das Wort „selten“ erlangte aufgrund der aktuellen industriepolitischen Debatte um Seltenerdmetalle eine andere Bedeutung, da die globale Förderung sehr ungleich verteilt ist.<sup>[5]</sup> Bis heute monopolisiert China die Seltenerdproduktion. Chinas Marktposition führte im Jahre 2011 nach einer Exportminderung zu einem enormen Preisanstieg der Seltenerdmetalle auf dem Weltmarkt. Diese Exportverknappung setzte die SE-Importländer unter wirtschaftlichen und politischen Druck.<sup>[6]</sup> Die Folge war ein globales Bestreben nach Unabhängigkeit von Seltenerdimporten aus China.<sup>[7]</sup> Eine Marktentspannung wurde in den darauffolgenden Jahren durch die Erschließung neuer Lagerstätten, aber auch durch die Aufhebung der chinesischen Exportbeschränkungen im Frühjahr 2015 erreicht. Durch das höhere Angebot an Seltenerdmetallen sank der Preis für Seltene Erden wieder auf das Niveau vor dem Preisanstieg. Das finale Ziel ist dennoch die Herstellung eines Gleichgewichts in der globalen Seltenerdproduktion.<sup>[8-10]</sup>

Die Implementierung eines Recyclingkreislaufs könnte die Abhängigkeit von Importen mindern.<sup>[11]</sup> Die Rückgewinnung von Seltenen Erden aus Altgeräten (z. B. Generatoren, Katalysatoren, Smartphones) erweist sich aufgrund ihres meist sehr geringen Anteils im Vergleich zu den restlichen Werkstoffen (z. B. Metalle, Kunststoffe, Glas, Keramik) als aufwendig. Erfolgreiche Recyclingprogramme gibt es weltweit derzeit noch nicht. Dabei hängt der Nachdruck der Etablierung eines Recyclingkreislaufs auch maßgeblich vom chinesischen Preisniveau primärer Seltenerdmetalle ab.

Die Abtrennung der verschiedenen Seltenerdelemente aus SE-Erzen wird durch die niedrigen Konzentrationen, das zumeist gemeinsame Auftreten in den Erzmineralen und ihre große chemische Ähnlichkeit erschwert. Direkt benachbarte Seltene Erden (Seltenerdpaare) erfordern aufgrund ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften einen besonders hohen Separationsaufwand. Bei der Seltenerdaufbereitung in industriellen Anlagen dient als Methode der Wahl die Flüssig-Flüssig Extraktion. Dieses Trennverfahren bietet einige wesentliche Vorteile wie beispielsweise die leichte Hochskalierbarkeit gegenüber anderen Trennverfahren. Zurzeit sind in großtechnischen Anlagen Extraktionsmittel im Einsatz, die nur eine geringe Separation von einigen direkt benachbarten Lanthanidenpaaren bewirken. Aufgrund dieses niedrigen Trennvermögens wird ein Seltenerdmetall mit hoher Reinheit erst durch eine Mehrstufentrennung ( $\approx 100$  Stufen) erhalten, was mit einem großen Chemikalien- und Energieverbrauch einhergeht.<sup>[12,13]</sup> Eine wichtige Möglichkeit die Produktionskosten zu senken, liegt in der Effizienzsteigerung dieser hydrometallurgischen Trennung. Aus diesem Grund stellt die Isolierung von reinen Seltenerdmetallen die größte Wertschöpfung in der Produktionskette dar.<sup>[7]</sup>

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Grundlegende Aspekte zu Seltenen Erden

#### 2.1.1 Seltene Erden und ihre chemischen Eigenschaften

Zu der Gruppe der Seltenen Erden (SE) zählen alle Lanthanide (La-Lu,  $Z=57-71$ ) und die Elemente der 3. Hauptgruppe Scandium (Sc,  $Z=21$ ) und Yttrium (Y,  $Z=39$ ).<sup>[1]</sup> Wird das radioaktive Promethium (Pm,  $Z=61$ ) ausgelassen, enthält die Gruppe der Seltenerdmetalle sechzehn relevante Elemente. In Abbildung 1 ist die Lage der Seltenerdelemente im Periodensystem dargestellt – Seltene Erden sind grau unterlegt.<sup>[14]</sup> Aufgrund ihrer Ordnungszahl können Seltene Erden in leichte und schwere Elemente unterteilt werden, wobei die Grenzziehung nicht einheitlich ist.

Durch ihre Stellung im Periodensystem haben Seltene Erden einen den Alkali- und Erdalkalimetallen vergleichbaren elektropositiven Charakter und liegen in wässriger Lösung alle in der stabilsten Oxidationsstufe +III vor. Lanthanide, die benachbart zu der besonders stabilen Elektronenkonfigurationen von Lanthan ( $4f^0$ ), Gadolinium ( $4f^7$ ) und Lutetium ( $4f^{14}$ ) liegen, können durch die Elektronenaufnahme oder -abgabe auch in der Oxidationsstufe +II oder +IV vorliegen (vgl. Tabelle 1; +IV=Ce, Pr, Tb; +II= Sm, Eu, Tm, Yb).<sup>[3]</sup> Dreiwertige Lanthanidkationen liegen in der Elektronenkonfiguration  $[Xe]4f^n$  vor, wobei die  $4f$ -Orbitale aufgrund geringer radialer Ausdehnung im Inneren der Ionen durch die  $5s^2$  und  $5p^6$ -Orbitale effektiv gegen Einflüsse von etwaigen Liganden abgeschirmt werden.<sup>[15]</sup>

I		II		1-8 Nebengruppen										III	IV	V	VI	VII	VIII		
H				1-8 Nebengruppen																	
Li		Be												B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	8	8	1	2	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc*	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po*	At*	Rn*				
Fr*	Ra*		Rf*	Db*	Sg*	Bh*	Hs*	Mt*	Ds*	Rg*	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo				

Seltene Erden

Leichte Seltene Erden										Schwere Seltene Erden					
Lanthanide	La	Ce	Pr	Nd	Pm*	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Actinide	Ac*	Th*	Pa*	U*	Np*	Pu*	Am*	Cm*	Bk*	Cf*	Es	Fm	Md	No	Lr

Abbildung 1. Periodensystem der Elemente und die Gruppe der Seltenen Erden grau unterlegt.<sup>[14]</sup>

Tabelle 1. Elektronenkonfigurationen des Grundzustandes, Oxidationsstufen von Seltenen Erden und Ionenradien dreiwertiger Seltener Erden.<sup>[3]</sup>

	Z	Grundzustand	Oxidationsstufen*		Radius SE(III)** [Å]
Sc	21	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	<b>3</b>		0,745
Y	39	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	<b>3</b>		0,900
La	57	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>		1,032
Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>	4	1,010
Pr	59	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>	4	0,990
Nd	60	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>		0,983
Sm	62	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	2	<b>3</b>	0,958
Eu	63	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	2	<b>3</b>	0,947
Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>		0,938
Tb	65	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>	4	0,923
Dy	66	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>		0,912
Ho	67	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>		0,901
Er	68	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>		0,890
Tm	69	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	2	<b>3</b>	0,880
Yb	70	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	2	<b>3</b>	0,868
Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	<b>3</b>		0,861

\* stabilste Oxidationsstufe fett gedruckt; \*\*bei Koordinationszahl CN=6

Die Zunahme der Ordnungszahl entlang der Lanthanidenreihe führt zur sukzessiven Auffüllung der inneren *f*-Orbitale. Bei steigender Kernladungszahl resultiert dadurch eine zunehmende Anziehung zwischen Atomkern und Elektronenhülle. Dieses führt zu einer Reduktion des Ionenradius von La<sup>3+</sup> bei 1,032 Å bis Lu<sup>3+</sup> bei 0,861 Å (vgl. Tabelle 1).<sup>[3]</sup> Dieses Phänomen des abnehmenden Ionenradius von Lanthan zu Lutetium ist unter dem Begriff Lanthanidenkontraktion bekannt. Direkt nebeneinander liegende Lanthanide (Lanthanidenpaare) unterscheiden sich nur in einem *f*-Elektron und ihre Ionenradien weichen um nur einige Hundertstel Å voneinander ab. Ähnliche Konfigurationen der Valenzelektronen führen dazu, dass Seltene Erden sehr ähnliche chemische und physikalische (z. B. spektroskopische) Eigenschaften zeigen.

Angenommen wird, dass die chemische Bindung in Lanthanidkomplexen im Wesentlichen einen polaren kovalenten Charakter aufweist.<sup>[16]</sup> Berechnungen mittels der LCAO-Methode zeigten, dass an der Ausbildung dieser kovalenten Bindung vornehmlich 5*d*-Elektronen des Lanthanids und im schwächeren Umfang auch 6*s*- und 6*p*-Elektronen beteiligt sind, wohingegen Elektronen des 4*f*-Orbitals lokalisiert verbleiben und sich generell nicht an der Bindung beteiligen.<sup>[17]</sup> Seltenerdelemente realisieren aufgrund großer Ionenradien bei relativ niedrigen Oxidationszahlen im Allgemeinen hohe Koordinationszahlen von acht bis neun, was nahezu der Summe der beteiligten 6*s*, 6*p* und 5*d* Orbitale entspricht.

In sauren wässrigen Lösungen liegen  $\text{Ln}^{3+}$  Ionen als Aquoionen vor.<sup>[18]</sup> Zahlreiche Untersuchungen an Lanthanidenkomplexen stellen fest, dass sauerstoff-koordinierte Aquo- $\text{Ln}^{3+}$  Komplexe der Form  $[\text{Ln}(\text{OH}_2)_{\text{CN}}]^{3+}$  bei leichten Lanthaniden (La-Nd) die Koordinationszahl  $\text{CN}=9$  einnehmen. Dreiwertiges Yttrium und schwere Lanthanide (Gd-Lu) bevorzugen die Koordinationszahl  $\text{CN}=8$ . Bei den mittleren Elementen Pm-Eu existiert ein Gleichgewicht zwischen der Koordinationszahl acht und neun.<sup>[19,20]</sup>

Hauptsächlich werden die Bildung von Lanthanidkomplexen und die relative Position der Liganden um das Metallion durch elektrostatische und sterische Faktoren gesteuert. Dieses führt dazu, dass Faktoren wie ein großer Ionenradius oder ein sterisch wenig anspruchsvoller Ligand die Koordination einer höheren Ligandenanzahl ermöglichen. Beispielsweise weist das kleinste Seltenerdion  $\text{Sc}^{3+}$  im hydrolysierten Zustand eine Koordinationszahl von sieben auf.<sup>[21,22]</sup> Eine Koordinationszahl von 12 wird hingegen nur bei großen Lanthaniden (La-Nd) und kleinen mehrzähligen Liganden erreicht, wie im bekannten Nitratkomplex  $[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  des vierwertigen Cers.<sup>[23]</sup> Anorganische Liganden wie Nitrate komplexieren gut drei- und vierwertige Seltenerdionen. Das Chloridanion hingegen komplexiert Seltenerdionen vernachlässigbar gering ( $\log K(\text{LnCl}_3) < 0$ ).<sup>[24-27]</sup>

Leichte Lanthanidkationen ( $\text{La}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$ ) können aufgrund ihrer vergleichsweise großen Ionenradien und geringer Ladungsdichten als weiche Säuren bezeichnet werden. Nach dem HSAB Konzept (engl. Hard and Soft Acids and Bases) nach Pearson<sup>[28]</sup> wechselwirken diese weichen Säuren bevorzugt mit weichen Basen mit Donoratomen wie z. B. Stickstoff oder Schwefel. Diese weichen Basen haben eine hohe Basizität (Weichheit), welches ein Maß für die Fähigkeit bindende Elektronen abzugeben darstellt. Der Trend des abnehmenden Ionenradius bei ansteigender Ordnungszahl führt zur zunehmenden Ausprägung des harten Charakters, so dass kleinere Lanthanidkationen ( $\text{Ho}^{3+}$ - $\text{Lu}^{3+}$ ) als harte Säuren bezeichnet werden, deren Wechselwirkung mit harten Donoren wie z. B. Sauerstoff begünstigt ist.

Ein Charakteristikum von 4f-Elementen ist ihre Neigung zur Ausbildung des Tetradeffekts.<sup>[29]</sup> Der Tetradeffekt wurde ursprünglich anhand von Extraktionsstudien an Lanthaniden erkannt, da die Auftragung der erhaltenen Verteilungsverhältnisse gegen die Lanthanidenordnungszahl vier Bereiche ausbildete, bestehend aus jeweils vier (tetra) Elementen.<sup>[30]</sup> Anhand der Verteilungsverhältnisse nach der Extraktion mit dem 2-Ethylhexyl-phosphonsäure mono-2-ethylhexylester (PC-88A) wird in Abbildung 2 die Ausprägung von Scheitelpunkten zwischen Nd-Pm, bei Gd und zwischen Ho-Er sichtbar.

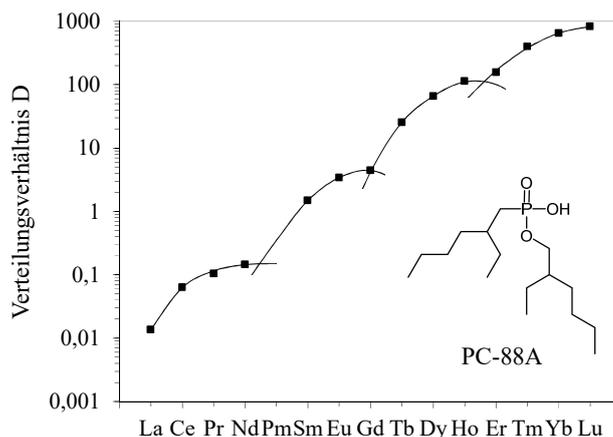


Abbildung 2. Tetradeffekt: Verteilungsverhältnisse von dreiwertigen Lanthaniden nach der Extraktion mit 2-Ethylhexyl-phosphonsäure mono-2-ethylhexylester (PC-88A).

Org. Phase: 0,1 mol/L PC-88A in Toluol

Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{LnCl}_3$  in 0,05 mol/L HCl

Verschiedene Ansätze versuchen den Tetradeffekt der Lanthanide zu erklären. Generell werden dafür quantenmechanische Ursachen vermutet.<sup>[29-32]</sup> Kawabe et al.<sup>[32]</sup> vermuten eine Überlagerung der Gesamtspinquantenzahl und Gesamtdrehimpulsquantenzahl der Lanthanide als Ursache von markanten Scheitelpunkten bei leerem,  $\frac{1}{4}$ -,  $\frac{1}{2}$ -,  $\frac{3}{4}$ - und vollständig gefülltem  $4f$ -Orbital. Die Ausprägung des Tetradeffekts führt zur vergleichsweise geringen Separation von Lanthanidenpaaren unmittelbar vor dem Scheitelpunkt und zur deutlich besseren Separation von Paaren nach dem Scheitelpunkt.

### 2.1.2 Verwendung von Seltenen Erden

Der industrielle Einsatz von Seltenen Erden ist aufgrund ihrer magnetischen, fotophysikalischen und chemischen Merkmale vielfältig. Dabei kommen Seltene Erden als Metalle, Salze und Oxide zur Anwendung.<sup>[3]</sup> Bereits ein geringer Anteil an Seltenen Erden führt zur signifikanten Verbesserung der Materialeigenschaften, so dass durch die Verwendung von Seltenen Erden kleinere und effizientere Komponenten gebaut werden können.<sup>[33]</sup> Insgesamt wird ein beträchtlicher Anteil der Seltenen Erden in der „grünen“ Technologie verwendet z. B. bei der nachhaltigen Mobilität, der erneuerbaren Energieversorgung oder der energiesparenden Beleuchtung.<sup>[34]</sup> Der jährliche globale Bedarf an Seltenen Erden lag 2015 bei annähernd 150 000 Tonnen.<sup>[35]</sup>

Der Großteil der Seltenen Erden wird zur Herstellung von Magneten verwendet. Hauptsächlich werden diese Magneten in Festplatten, Lautsprechern, Magnetschwebbahnen, Motoren und Generatoren von Windkraftanlagen, Elektro- und Hybridfahrzeugen eingesetzt.<sup>[2,36]</sup>

Schätzungsweise beinhalten Windkraftanlagen, die einen Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B Magneten enthalten, 171 kg Neodym pro Megawatt installierter Leistung.<sup>[34]</sup> Die Anreicherung mit Neodym führt zu enormen Verbesserungen der magnetischen Feldstärke und Langlebigkeit, was solche Neodym-Magnete zu den stärksten bis jetzt entwickelten Dauermagneten macht.<sup>[7,37]</sup>

Ein weiterer wichtiger Anteil von Seltene Erden wird in Katalysatoren oder Legierungen beispielsweise in Brennstoffzellen oder bei der H<sub>2</sub>-Speicherung eingesetzt. Des Weiteren ergibt sich aufgrund ihrer fotophysikalischen Eigenschaften ein großer Einsatzbereich bei Energiesparlampen, Plasma-Bildschirmen, LCD oder Lasern.<sup>[38,39]</sup>

Einige Produkte können auch aus einem Gemisch aus mehreren Seltenerdmetallen bestehen. Beispielsweise werden zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit dem bereits erwähnten neodymhaltigen Permanentmagneten bis zu 2 Gew.% Praseodym und Dysprosium beigelegt. Die meisten technologischen Verfahren erfordern eine vorherige Isolierung der Seltenerdelemente, bevor diese in den gewünschten Anteilen wieder zusammengesetzt werden.<sup>[8,40]</sup>

### **2.1.3 Wirtschaftliche Bedeutung von Seltenen Erden**

Der zunehmende technologische Nutzen von Seltenen Erden führte dazu, dass innerhalb von 1989 bis 2009 die jährliche Produktion stetig anstieg. Dabei fiel der durchschnittliche Preis für eine Tonne Seltene Erden von knapp 13 US Dollar auf unter 5 US Dollar ab.<sup>[41]</sup> In diesem Zeitraum weitete China seinen Marktanteil kontinuierlich aus und verdrängte andere Förderländer wie die USA vom Markt. Der globale Bedarf an Seltenen Erden lag im Jahre 2009 bei annähernd 120 000 Tonnen, wobei über 97 % der weltweit abgebauten Menge aus China stammte. Obwohl China über nur annähernd 1/3 der weltweiten Seltenerdreserven verfügt, dominierten chinesische Produzenten den Markt.<sup>[42-44]</sup> Im Jahr 2009 führte China eine Exportbeschränkung für Seltene Erden ein, aufgrund dessen in den Folgejahren das chinesische Exportvolumen um 40 % herabgesetzt wurde.<sup>[45]</sup> Diese künstliche Verknappung von Seltenen Erden auf dem Weltmarkt führte zu einer enormen Preissteigerung, so dass innerhalb einiger Monate der Kilopreis auf fast den zehnfachen Wert anstieg.<sup>[46]</sup> Als Reaktion auf diese Marktentwicklung wurden in mehreren Ländern konkrete Pläne realisiert, die Seltenerdproduktion wieder aufzunehmen. Ein wichtiges Abbauprojekt startete das Unternehmen Lynas Corporation, Ltd. im Jahre 2013 am Mount Weld in Australien mit anschließender Aufbereitung in Malaysia.<sup>[47]</sup> Der globale Seltenerdbedarf wird voraussichtlich bis 2020 auf über näherungsweise 200 000 Tonnen ansteigen.<sup>[48,49]</sup> Allerdings wird die Wiederaufnahme stillgelegter und insbesondere die Inbetriebnahme neuer Produktionsstätten einige Zeit in Anspruch nehmen.

Im Jahr 2010 wurden weniger als 1 % der sich im Umlauf befindlichen Seltenen Erden recycelt.<sup>[50]</sup> Die kommerzielle Umsetzbarkeit des Recyclingprozesses hängt maßgeblich von der Menge an Seltenen Erden in Elektrogeräten und deren Lebensdauer ab. Großgeräte mit einem signifikanten Anteil an Seltenen Erden, wie z. B. Windturbinen und Hybridautos, haben eine lange Lebensdauer (mindestens 10 Jahre). Gebrauchselektronik hat aufgrund ihres geringen Seltenerdanteils von <0,1 Gew.% trotz einer kurzen Lebensdauer nur ein geringes Recyclingpotential.<sup>[51-53]</sup>

Eine weitere Möglichkeit die ökologische Abhängigkeit von Seltenen Erden zu mindern, könnten Ersatzmaterialien liefern, die völlig seltenerdfrei sind oder nur eine geringe Menge an Seltenen Erden benötigen.<sup>[54]</sup> Beispielsweise bestehen erste Ansätze neodymhaltige Magnete durch Magnete aus eisen- oder cobalthaltigen Nanopartikeln zu ersetzen.<sup>[55]</sup> Bis jetzt sind nur wenige Alternativen vorhanden, die seltenerdhaltige Materialien dauerhaft ersetzen könnten.

#### **2.1.4 Minerale von Seltenen Erden**

Die Bezeichnung „Seltene Erden“ hat ihren Ursprung in der geschichtlichen Entdeckung, da diese Elemente in selten vorkommenden Mineralien in Form von Oxiden (früher „Erden“ genannt) entdeckt wurden.<sup>[4]</sup> Die Bezeichnung „Seltene“ Erden ist insofern berechtigt, da Seltene Erden zumeist nur in geringen Konzentrationen als Beimischungen in anderen Mineralien vorkommen.<sup>[56]</sup> Insgesamt sind ca. 200 Minerale bekannt, die jeweils einen Seltenerdgehalt von >0,01 % aufweisen.<sup>[4]</sup> Bis heute wurden weniger als 20 Mineralien zum industriellen Seltenerdabbau verwendet, wovon die drei wichtigsten Bastnäsit, Monazit und Xenotim sind.<sup>[57]</sup> Das Mineral Bastnäsit ist ein Seltenerdfluorcarbonat, welches bevorzugt Seltene Erden mit größeren Ionenradien (La-Nd) enthält. Die beiden zurzeit wichtigsten Bastnäsitabbaustätten sind die Eisenerzminen von Baotou in der Inneren Mongolei (China) und die Tagebaumine von Mountain Pass in Kalifornien (USA).<sup>[58]</sup> Die Lagerstätte Mountain Pass enthält eine durchschnittliche Menge an 7 Gew.% an Seltenerdoxid.<sup>[58]</sup> Monazit und Xenotim sind beides Seltenerdphosphate. Monazit kommt in der Natur meist in sandiger Form vor. Diese Monazitsande befinden sich am Mount Weld (Westaustralien), in Südafrika, in Brasilien, in Indien und in den USA. Im Monazit sind hauptsächlich die leichten Lanthanide (La-Nd) zu finden.<sup>[4]</sup> Xenotim enthält im Gegensatz zum Monazit hauptsächlich Seltene Erden mit einem geringeren Ionenradius, wozu neben schweren Lanthaniden (Gd-Lu) auch Yttrium (Z=39) zählt.<sup>[4]</sup> Die wichtigsten Xenotimvorkommen sind in Australien und Brasilien.

Die genaue Zusammensetzung der Seltenerdminerale ist abhängig vom Lagerstättentyp und vom Einzelvorkommen.<sup>[43]</sup> Zudem befinden sich in Seltenerdzerzen abhängig vom Mineral und der Lagerstätte nicht zu verachtende Verunreinigungen von Thorium, Uran und anderen radioaktiven Elementen.<sup>[2,4]</sup> Beispielsweise kann Monazit bis zu >20 % Uran und Thorium enthalten.<sup>[4]</sup> Radioaktive Verunreinigungen beeinträchtigen die Erzaufbereitung und erhöhen die Entsorgungskosten kontaminierter Reagenzien.

Das Seltenerdelement Scandium (Z=21) tritt für gewöhnlich nicht mit anderen Seltenen Erden in Mineralien auf. Die größten Scandiumquellen sind Uranerze (0,1 % Scandium), Wolframite (500-800 ppm Scandium) und Thortveitite (33-45 % Scandium).<sup>[59]</sup> Thortveitite sind trotz ihres hohen Scandiumanteils nicht wirtschaftlich, da diese Mineralien sehr selten vorkommen.

### 2.1.5 Aufbereitung von Seltenerdzerzen

In der Literatur sind abhängig von der Zusammensetzung des Erzes und der Mineralienart zahlreiche Verfahren zur Reindarstellung von Seltenen Erden beschrieben.<sup>[4,60,61]</sup> Der Großteil der Verfahren läuft nach dem in Abbildung 3 dargestellten Schema ab und beinhaltet bis hin zu reinen Seltenen Erden generell drei Schritte. Im primären Schritt wird das Seltenerdzerz mit einem Seltenerdanteil von 0,05-10 % einer mechanischen Behandlung unterzogen. Dabei wird das Erz zerkleinert, gemahlen und gesiebt, so dass anschließend Verunreinigungen von anderen Mineralien durch physikalische Methoden aufgrund gravimetrischer und magnetischer Unterschiede durch den Einsatz von Schüttelsieben, magnetischen Trennverfahren und Luftgebläsen abgetrennt werden können. Das auf diese Weise erhaltene Seltenerdkonzentrat mit einem SE-Anteil von ca. 50 % wird im sekundären Schritt hydrometallurgisch aufbereitet. Das daraus resultierende Konzentrat hat ein SE-Gehalt von ca. 90 % und kann im anschließenden Schritt zur Trennung der SE-Intragruppe eingesetzt werden.

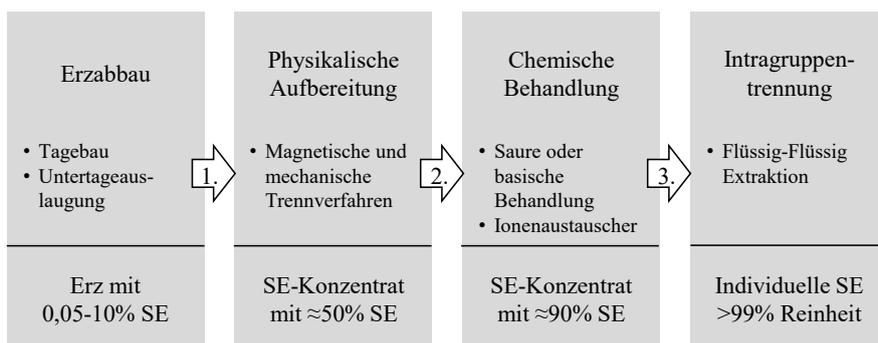


Abbildung 3. Allgemeines Verfahrensschema zur Isolierung von Seltenerdelementen (SE) aus Seltenerdzerzen.<sup>[62]</sup>

Die Separation der Seltenen Erden untereinander ist der letzte und anspruchsvollste Schritt der Seltenerdproduktion. Da nur reine Seltene Erden oder nur differenzierte SE-Gemische einen hohen kommerziellen Gewinn erzielen, stellt gerade diese sogenannte Intragruppentrennung die größte Wertschöpfung der Produktionskette dar. Im folgenden Kapitel 2.2 wird näher auf die Intragruppentrennung der Seltenen Erden eingegangen.

## **2.2 Verfahrenstechniken der Seltenerdintragruppentrennung**

### **2.2.1 Stand der Technik zur Intragruppentrennung von Seltenen Erden**

Eine Separation der Seltenerdintragruppe kann unter Ausnutzung ihrer unterschiedlichen Oxidationsstufen, ihrer geringfügig unterschiedlichen Ionenradien und/oder ihrer geringfügig unterschiedlichen Basizität erfolgen. Dabei werden grundsätzlich drei Separationstechniken unterschieden:<sup>[4]</sup>

- selektive Oxidation / selektive Reduktion
- fraktionierte Kristallisation / fraktionierte Fällung
- Flüssig-Flüssig Extraktion

Einige Seltene Erden treten neben der bevorzugten Oxidationsstufe +III auch vier- und zweiwertig auf (vgl. dazu Tabelle 1). Die Abtrennung erfolgt nach Oxidation zu Ce(IV), Pr(IV) und Tb(IV) bzw. Reduktion zu Sm(II), Eu(II), Tm(II) und Yb(II) mittels einer entsprechenden Fällungsreaktion zu Sulfaten oder Chromaten. Die selektive Oxidation bzw. die selektive Reduktion mit anschließender Fällung ist eine begrenzte Separationsmethode, da hiermit nur oxidierbare bzw. reduzierbare Seltenerdelemente selektiv abgetrennt werden können.<sup>[63]</sup>

Bei der fraktionierten Kristallisation werden die geringfügigen Löslichkeitsunterschiede von Seltenerdkomplexen ausgenutzt. Mit zunehmender Ordnungszahl werden beispielsweise aus salpetersaurem Medium nacheinander die einzelnen Komplexe  $(\text{La}(\text{NO}_3)_3)$ ,  $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3)$ , etc.) zur Kristallisation gebracht. Die Löslichkeit insbesondere schwerer Seltener Erden ist sehr ähnlich, so dass reine Kristalle von  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$  nur sehr mühsam erhalten werden.<sup>[4]</sup> Die fraktionierte Kristallisation ist eine stufenweise und damit zeitaufwendige Separationsmethode.

Die Flüssig-Flüssig Extraktion (engl. liquid-liquid extraction, solvent extraction) ist die Methode der Wahl zur industriellen Intragruppenseparation von Seltenen Erden.<sup>[64]</sup> Dieses Trennverfahren bietet den Vorteil in einem kontinuierlichen Prozess betreibbar zu sein, in dem nach-

einander beliebig viele Extraktionsschritte in einem fließenden Übergang durchgeführt werden, bis der erwünschte Reinheitsgrad erzielt ist. Dieser hochskalierbare hydrometallurgische Prozess wird unter anderem in sogenannten Mischabsetzern (engl. Mixer-Settler) durchgeführt, welche geringe Betriebskosten bieten und somit wirtschaftlich attraktiver sind als andere Trennmethode.

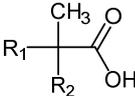
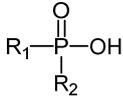
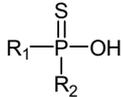
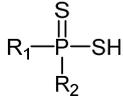
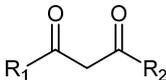
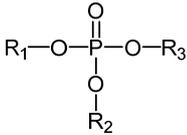
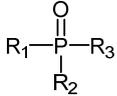
Im ersten Schritt der Seltenerdrennung mittels der Flüssig-Flüssig Extraktion erfolgt eine Gruppenseparation in beispielsweise leichte (Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, etc.), mittelschwere (Samarium, Europium, Gadolinium, etc.) und in schwere (Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Yttrium) Elemente. Anschließend Extraktionsstufen können dazu verwendet werden ein Seltenerdgemisch oder individuelle Seltenelemente zu isolieren. Dabei nimmt die Anzahl an Extraktionsstufen zu, je höher die Reinheit des Seltenerdmetalls erwünscht wird.<sup>[63]</sup>

Eine typische industrielle Separation von Seltenen Erden erfolgt aus salzsauren Medien mit kationenaustauschenden Liganden wie Carbonsäuren oder phosphororganischen Säuren, mit chelatbildenden Liganden wie  $\beta$ -Diketonen oder mit neutralen solvatisierenden Liganden wie Tri-*n*-butylphosphat (TBP).<sup>[4,57]</sup> Tabelle 2 fasst einige der wichtigsten kommerziellen Liganden zusammen, die zur Flüssig-Flüssig Extraktion von Seltenen Erden eingesetzt werden.

Der Name Cyanex 272 bezeichnet ein Substanzgemisch, welches als Hauptkomponente mit 85 % die Verbindung Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure enthält. Cyanex 272 wird bereits industriell erfolgreich für die Kobalt-Nickel Trennung eingesetzt.<sup>[65]</sup> Entsprechend enthalten Cyanex 302 und Cyanex 301 als Hauptkomponente jeweils das monothio- oder dithiosubstituierte Analog der Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure.

Die zurzeit wichtigsten Liganden zur Seltenerdrennung sind die Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP) und der 2-Ethylhexyl-phosphonsäure mono-2-ethylhexylester (PC-88A).<sup>[4,66]</sup> HDEHP und PC-88A werden unter anderem zur Aufreinigung von zahlreichen Übergangsmetallen wie Kobalt, Mangan, Kupfer und Nickel verwendet.<sup>[67-69]</sup> Zudem kommt HDEHP zur Anwendung beim TALSPEAK Prozess, der in den 1960er Jahren zur Separation von Actiniden wie Am(III) und Cm(III) von Lanthaniden (Ln(III)) entwickelt wurde.<sup>[70,71]</sup>

Tabelle 2. Ausgewählte kommerzielle Liganden zur Flüssig-Flüssig Extraktion von Seltenen Erden.<sup>[57,72-75]</sup>

Ligandenklassen	Strukturformel	Beispiele
<b>Kationenaustauschende Liganden</b>		
Carbonsäuren		Versatic 10 Versatic 911
Phosphor(V)/(III)/(I)säuren		HDEHP PC-88A Cyanex 272
Monothiophosphinsäuren		Cyanex 302
Dithiophosphinsäuren		Cyanex 301
<b>Chelatbildende Liganden</b>		
β-Diketone		LIX 54
<b>Solvatisierende Liganden</b>		
Phosphate		TEHP THP TBP
Phosphinoxide		TOPO

## 2.2.2 Seltenerdseparation mit der Flüssig-Flüssig Extraktion

Bei der Flüssig-Flüssig Extraktion wird das zu trennende Elementgemisch aus einer wässrigen (aq.) in eine damit nicht mischbare organische (org.) Phase selektiv extrahiert. Dabei bildet eine in der wässrigen Phase vorliegende Metallionenspezies  $M^{n+}$  mit einem in der organischen Phase gelösten Komplexbildner (Ligand) einen Komplex, der im besten Fall nur in der organischen Phase löslich ist. Die relevante Messgröße einer Flüssig-Flüssig Extraktion ist das sogenannte Verteilungsverhältnis  $D$  (engl. distribution ratio). Dieser ist nach Gl. 1 definiert als der Quotient von der Metallkonzentration in der organischen Phase  $[M^{n+}]_{org}$  und der Metallkonzentration in der wässrigen Phase  $[M^{n+}]_{aq}$ . Definitionsgemäß steht die Konzentration der organischen Phase immer im Zähler.

$$D = \frac{[M^{n+}]_{\text{org}}}{[M^{n+}]_{\text{aq}}} \quad \text{Gl. 1}$$

Um die Trennung zweier Elemente zu charakterisieren, wird der Abtrennfaktor SF (engl. separation factor) eingeführt. Dieser Wert gibt den Quotienten der beiden Verteilungsverhältnisse an und wird nach Gl. 2 definiert. Hier gilt definitionsgemäß, dass immer das größere Verteilungsverhältnis im Zähler steht. Daraus folgt, dass SF immer  $\geq 1$  ist, wobei ein Abtrennfaktor von SF=1 auf keine Elementseparation zurückzuführen ist.

$$SF_{M_2/M_1} = \frac{D_{M_2^{n+}}}{D_{M_1^{n+}}} \quad \text{Gl. 2}$$

Von Sato<sup>[13]</sup> publizierte Abtrennfaktoren für Lanthanide zeigen für einige direkt benachbarte Lanthanidenpaare nur einen sehr geringen Abtrennungserfolg (vgl. Abbildung 4). Beispielsweise liegt der Pr/Nd Abtrennfaktor im HDEHP System bei gerade einmal  $SF_{Pr/Nd}=1,06$  und im PC-88A System bei ebenfalls geringen  $SF_{Pr/Nd}=1,17$ . Die stärkste Separation wird im PC-88A System beim Dy/Ho Paar mit  $SF_{Dy/Ho}=2,58$  erzielt. Die Extraktionsbedingungen, die Sato dazu wählte, sind ebenfalls in Abbildung 4 dargestellt. Die genauen chemischen Extraktionsbedingungen industrieller Abtrennungsprozesse werden aus patentrechtlichen Gründen unter Verschluss gehalten. Nichtsdestotrotz kann aufgrund der Literaturdaten davon ausgegangen werden, dass großtechnische Separationsanlagen, welche hauptsächlich als Liganden HDEHP und PC-88A verwenden, vergleichbare Abtrennfaktoren erzielen und somit eine hohe Anzahl an Trennstufen bis zum reinen Seltenerdmetall benötigen.

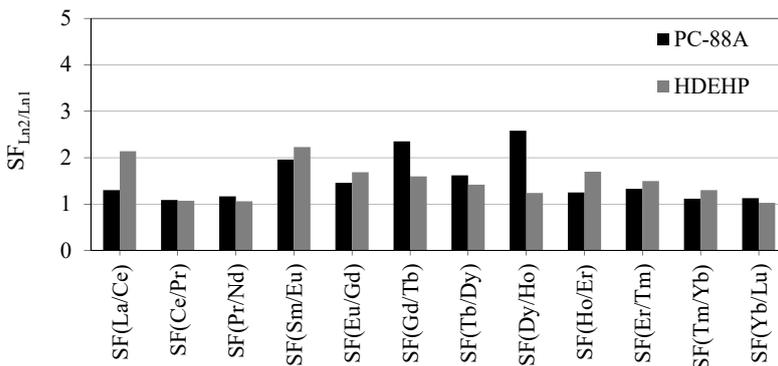
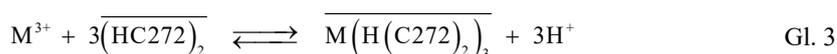


Abbildung 4. Abtrennfaktoren von Lanthaniden nach der Extraktion mit 0,05 mol/L Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) und mit 0,2 mol/L 2-Ethylhexylphosphonsäure-mono-2-ethylhexylester (PC-88A).<sup>[13]</sup>  
 Org. Phase: Ligand in Kerosin  
 Aq. Phase: 1 g/L LnCl<sub>3</sub> in 0,1 mol/L HCl

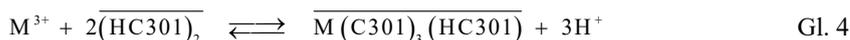
### 2.2.3 Ausgewählte Extraktionsmechanismen

Abhängig von der extrahierenden Ligandenklasse (kationenaustauschender, chelatbildender oder solvatisierender Ligand) treten entsprechend drei grundlegend unterschiedliche Extraktionsmechanismen auf.<sup>[76-82]</sup> In dieser Arbeit liegt der Fokus auf kationenaustauschenden Liganden, so dass im Folgenden auf die Mechanismen von Phosphinsäuren und Dithiophosphinsäuren eingegangen wird.

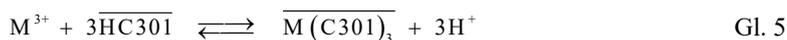
Für die Extraktion mit der aliphatischen Phosphinsäure Cyanex 272 (HC272) postulierten Jensen et al.<sup>[83]</sup> das Reaktionsgleichgewicht in Gl. 3. Der Überstrich kennzeichnet Spezies in der organischen Phase. Die Charakteristik kationenaustauschender Liganden ist, dass diese während der Komplexbildung des Kations  $M^{3+}$  zur Freisetzung von Protonen führen. Dieses bewirkt eine fortwährende pH Erniedrigung im System. Jensen et al.<sup>[83]</sup> nehmen an, dass die extrahierte Spezies als  $M(H(C272)_2)_3$  vorliegt. Dabei sind drei Cyanex 272 Dimere an der Bildung des extrahierten Komplexes beteiligt, von denen jedes Dimer ein Proton freisetzt.



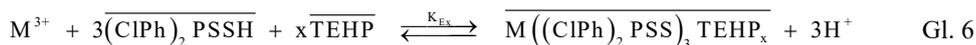
Die zurzeit bestuntersuchtete Dithiophosphinsäure ist Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure, welche als Hauptkomponente in dem kommerziell erhältlichen Extraktanden Cyanex 301 (HC301) enthalten ist. Frühere Untersuchungen<sup>[84-88]</sup> von Cyanex 301 beruhen auf der Idee, dass Dithiophosphinsäuren in unpolaren Lösungsmitteln ausschließlich als Dimere vorliegen, die über S-H $\cdots$ S Wasserstoffbrückenbindung zusammengehalten werden. Entsprechend dieser Annahme führt die Extraktion von dreiwertigen *f*-Elementkationen nach Gl. 4 zu einem Metall:Ligand (M:L) Verhältnis von 1:4.<sup>[83,84,89]</sup>



Obwohl bekannt ist, dass die Dithiophosphinsäure Cyanex 301 in hohen Konzentrationen<sup>[90]</sup> als auch in fester Form<sup>[91]</sup> dimerisiert, deutet ein Großteil der experimentellen Befunde darauf hin, dass die S-H $\cdots$ S Wasserstoffbrückenbindung schwach ist und die monomere Form bis zu einer Konzentration von 0,1 mol/L dominiert.<sup>[92-95]</sup> Neueste Studien<sup>[89]</sup> der Neutronenstreuung an Nd(III)-Cyanex 301 Komplexen stützen diese Befunde und weisen bei geringer Metallbeladung auf eine 1:3 (M:L) Stöchiometrie des extrahierten Komplexes in Toluol hin (vgl. Gl. 5).



Untersuchungen an der aromatischen Dithiophosphinsäure  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  im synergistischen System mit dem Co-Extraktanden Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) zeigen ebenfalls eine 1:3 (M:L) Stöchiometrie. Im Reaktionsgleichgewicht in Gl. 6 ist dargestellt, dass drei Dithiophosphinsäure-Monomere und zwei oder drei TEHP-Moleküle an der Komplexbildung beteiligt sind.<sup>[96]</sup> Dieses konnte erst nach Berücksichtigung der Monomeren- und Dimerenanteile von  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  durch Nabet<sup>[96]</sup> postuliert werden.



mit  $x=2$  für La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) und Sm(III)

und  $x=3$  für Y(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) und Lu(III)

Seltene Erden lassen sich aus wässrigen Medien bestehend aus Nitraten, Sulfaten, Chloriden oder Perchloraten extrahieren. Im industriellen Maßstab werden Seltene Erden aus salzsaurem Medium extrahiert, da andere Säuren wie z. B.  $\text{HNO}_3$  nachteilhafte Eigenschaften mitbringen, die beispielsweise oxidierend wirken und somit die Stabilität und die Langlebigkeit der verwendeten Chemikalien und Anlagenkomponenten beeinträchtigen könnten.<sup>[97]</sup>

#### 2.2.4 Synthese phosphororganischer Liganden

In der Literatur sind vielfältige Synthesewege für phosphororganische Verbindungen beschrieben.<sup>[98-104]</sup> Im Folgenden wird die Synthese von aromatischen Dithiophosphinsäuren anhand von zwei Wegen, der Friedel-Crafts-Reaktion und der Grignard-Reaktion, dargestellt.

In einer Friedel-Crafts-Reaktion wird Phosphorpentasulfid in einem geeigneten aromatischen Lösungsmittel mit der Lewis-Säure Aluminiumchlorid als Katalysator umgesetzt (vgl. Abbildung 5). Dabei fungiert das Lösungsmittel zugleich als Reaktant, so dass Benzol, Chlorbenzol, Fluorbenzol oder Toluol zu entsprechend phenyl-, chlorphenyl-, fluorphenyl- oder methylphenyl-substituierten Produkten führen. Diese Synthese wurde bereits 1955 von Higgins et al.<sup>[104]</sup> beschrieben.

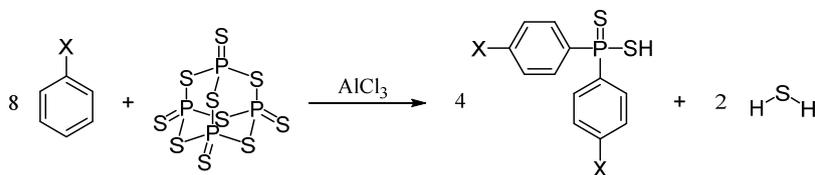


Abbildung 5. Darstellung von aromatischen Dithiophosphinsäuren nach Higgins et al.<sup>[104]</sup>.  $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CH}_3$

Ein anderer Syntheseweg von Dithiophosphinsäuren verwendet das 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-disulfid (vgl. Abbildung 6), welches als Lawesson-Reagenz<sup>[105]</sup> bekannt ist. Dieses reagiert nach einer nukleophilen Spaltung mit aromatischen Grignard-Verbindungen. Die Synthesebedingungen können Modolo et al.<sup>[106]</sup> entnommen werden. Der Arylgrignard ist mit Chlor-, Fluor-, Methyl-, Methoxy- oder Trifluormethyl-Gruppen substituiert und führt zu entsprechend substituierten Zielverbindungen.

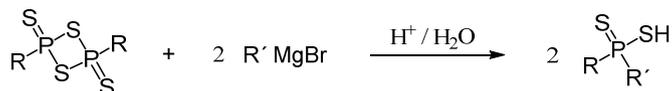


Abbildung 6. Darstellung von aromatischen Dithiophosphinsäuren aus dem Lawesson-Reagenz mittels einer Grignard-Reaktion.

### 2.2.5 Ligandenkriterien für den industriellen Einsatz

Für die Implementierung von Liganden in industrielle Extraktionsprozesse ist eine Vielzahl von Faktoren maßgebend. Auch wenn das Ziel die Metallseparation ist, stellt eine hohe Selektivität des Liganden nicht das ausschlaggebende Kriterium dar. Vielmehr werden alle physikalischen, chemischen und kommerziellen Eigenschaften des Liganden in Betracht gezogen. Dabei wird die gesamte Produktkette von Synthese, Lager- und Transportmethode, Performance, Aufreinigungs- bis hin zu den Entsorgungsmöglichkeiten des Liganden berücksichtigt.

Folgend werden Kriterien aufgeführt, die Liganden mit einem hohen wirtschaftlichen und industriellen Potential auszeichnen. Eine Molekülstruktur bestehend aus C-, H-, oder O-Atomen ist meist einfacher und kostengünstiger synthetisierbar und bringt zudem den Vorteil einer günstigeren Entsorgung. Eine Ligandenbeständigkeit gegenüber Luftsauerstoff ermöglicht lange Transportwege und lange Lagerdauern. Liganden mit geringer Viskosität und guter Löslichkeit sind für Separationsanlagen geeignet, die industriell gebräuchlichste Lösungsmittel wie beispielsweise Kerosin oder andere aliphatische Kohlenwasserstoffe verwenden. Eine gleichzeitig schlechte Wasserlöslichkeit beugt Verluste des Liganden während des Extraktionsprozesses aufgrund eines Übergangs in die wässrige Phase vor. Zudem sind Liganden mit einer schnellen Extraktionskinetik und einer hohen Beladungskapazität für industrielle Prozesse notwendig. Die Erzielung von moderaten Verteilungsverhältnissen trägt zu einer guten Reversibilität des Extraktionsprozesses bei, was für eine anschließende Rückextraktion Voraussetzung ist. Eine gute Affinität gegenüber Metallionen auch aus hohen Säurestärken erspart die pH-Neutralisierung während des Extraktionsprozesses und kann dazu beitragen die Betriebskosten durch einen geringeren Säuren- oder Laugenverbrauch zu senken.





## 2.3 Analyse- und Auswertemethoden

### 2.3.1 Reinheitsbestimmung phosphororganischer Liganden

Die Reinheit der verwendeten Liganden wird mithilfe der  $^{31}\text{P}$ -Kernspinresonanzspektroskopie ( $^{31}\text{P}$ -NMR) bestimmt. Der  $^{31}\text{P}$ -Kern zeigt mit einer Kernspinqantenzahl von  $1/2$ , einer natürlichen Häufigkeit von 100 %, einem positiven gyromagnetischen Verhältnis, sowie einer hohen relativen Empfindlichkeit sehr gute Voraussetzungen für die NMR Spektroskopie. Da die in dieser Arbeit untersuchten Liganden jeweils nur ein Phosphoratom enthalten, bietet  $^{31}\text{P}$ -NMR den Vorteil pro Ligand ein einzelnes  $^{31}\text{P}$ -Signal zu liefern. Liegen phosphororganische Verunreinigungen vor oder bilden sich während der Zersetzung des Liganden neue phosphorhaltige Substanzen, würden weitere  $^{31}\text{P}$ -Signale diese direkt kenntlich machen. Substanzen, die keinen Phosphor enthalten, können durch  $^{31}\text{P}$ -NMR nicht beobachtet werden.

Die chemische Verschiebung  $\delta$  des  $^{31}\text{P}$ -Signals ist von der Umgebung des Phosphoratoms abhängig, so dass  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren prinzipiell zur Strukturaufklärung eingesetzt werden können. Das  $^{31}\text{P}$ -Signal einer aromatischen Phosphorsäure wie  $(\text{PhO})_2\text{POOH}$  liegt bei  $-9,89$  ppm (vgl. Abbildung 8). Die  $^{31}\text{P}$ -Abschirmung dieser  $(\text{PhO})_2\text{POOH}$  ist somit höher als die der Referenzsubstanz, einer 85 %igen Phosphorsäurelösung ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta_{\text{P}}=0$  ppm). Eine geringere Anzahl an Sauerstoffatomen, wie bei der Phosphinsäure  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$ , führt zu einem  $^{31}\text{P}$ -Signal bei  $27,99$  ppm. Eine noch weitere Entschirmung des Phosphorkerns zeigen Schwefelatome, so dass die Dithiophosphinsäure  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  zu einem  $^{31}\text{P}$ -Signal bei  $51,53$  ppm führt.

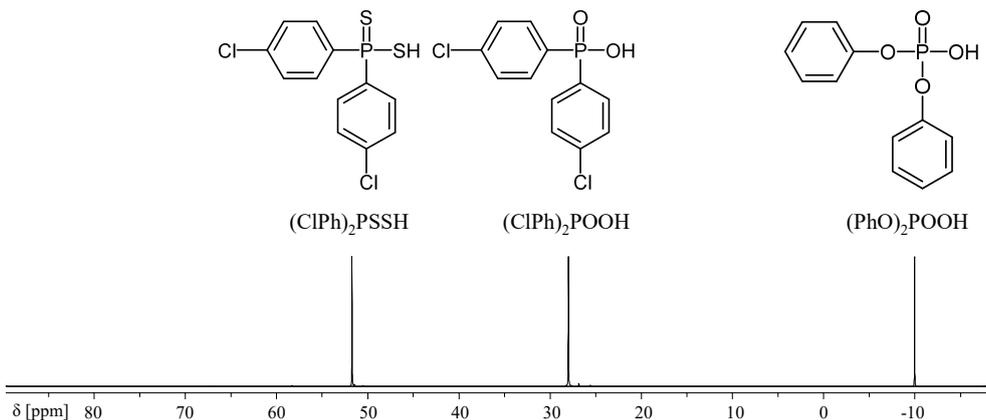


Abbildung 8.  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum von  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  bei  $51,53$  ppm, von  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  bei  $27,99$  ppm und von  $(\text{PhO})_2\text{POOH}$  bei  $-9,89$  ppm.

### 2.3.2 Konzentrationsbestimmung Seltener Erden

Die Bestimmung der Konzentration von Seltenen Erden in Mineralien oder Lösungen stellt die instrumentelle Analytik vor große Herausforderungen, da die Seltenelemente meist in nur sehr geringen Konzentrationen ( $>10^{-10}$  mol/L SE(III)) vorliegen. Mögliche Analysemethoden wären beispielsweise die Röntgenfluoreszenzanalyse, die Neutronenaktivierungsanalyse oder die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS).

Die ICP-MS bietet den Vorteil einer geringen Bestimmungsgrenze von bis zu 0,1 ng/L (ppb) und einer schnellen und quasi simultanen Bestimmung einer Vielzahl von Elementen. Bei der ICP-MS wird ein induktiv gekoppeltes Plasma mit einem Quadrupol-Massenspektrometer kombiniert. Der schematische Aufbau eines ICP-MS wird in Abbildung 9 dargestellt. Dabei dient das Plasma als Ionenquelle, indem die flüssige Probe durch eine peristaltische Pumpe zugeführt wird. Bei einer Plasmatemperatur von 6000-8000 K entstehen überwiegend einfach positiv geladene Teilchen, die durch eine kegel-förmige Lochblende aus dem Plasma in einen Interfacebereich mit einem Umgebungsdruck von wenigen Millibar überführt werden. Durch eine zweite Lochblende gelangen die Ionen dann in den Hochvakuumbereich des Massenspektrometers und werden mithilfe des Quadrupol-Massenfilters nach ihren Masse/Ladung ( $m/z$ )-Verhältnissen getrennt und mit einem Sekundärionen-Vervielfacher detektiert.

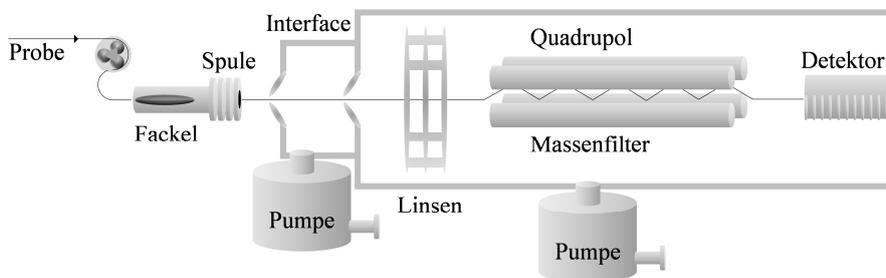


Abbildung 9. Schematische Darstellung eines ICP-MS.

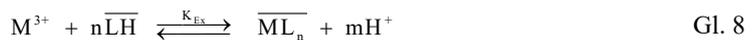
### 2.3.3 Theoretischer Hintergrund zur Steigungsanalyse

Die Steigungsanalyse (engl. slope analysis) ist eine graphische Analysemethode und zudem die gängigste Art die Stöchiometrie einer extrahierten Spezies zu untersuchen.<sup>[120]</sup> Zu Beginn einer Steigungsanalyse wird ein Extraktionsgleichgewicht mit einer unbekanntem Anzahl an Extraktanden (Liganden und ggf. Synergisten) postuliert. Konkurrenzreaktionen im wässrigen als auch organischen Medium müssen bekannt sein und zur Untersuchung des Extraktionssystems berücksichtigt werden.

Das Metallion im salzsauren Medium wird durch Wassermoleküle solvatisiert und kann durch Chloridionen komplexiert vorliegen. Tritt eine Komplexbildung durch Chlorid ein, setzt sich die wässrige Metall-Gesamtkonzentration aus den Konzentrationen der freien Metallionen und der Summe der einzelnen Metall-Chloridkomplexe  $MCl_i^{(3-i)+}$  zusammen (vgl. Gl. 7). Bilden sich in der wässrigen Phase Chloridkomplexe wie  $MCl^{2+}$  und  $MCl_2^+$  aus, müssen diese zur Berechnung des Verteilungsverhältnisses einbezogen werden. In salzsaurem Medium ist die Dissoziationskonstante  $K_d$  von Gl. 7 vernachlässigbar klein.<sup>[24,25]</sup> Aus diesem Grund steht die gesamte Metallkonzentration zur Extraktion zur Verfügung.



Im Folgenden wird am Beispiel der Extraktion eines dreiwertigen Metallions  $M^{3+}$  mit einem kationenaustauschenden Liganden LH der theoretische Hintergrund der Steigungsanalyse dargestellt. Als hypothetisches Extraktionsgleichgewicht wird Gl. 8 postuliert. Ziel der Steigungsanalyse ist es, die Unbekannten  $n$  und  $m$  zu ermitteln. Daraus resultierend wird die Anzahl an Ligandmolekülen, die an der Komplexbildung des Seltenerdions im organischen Medium beteiligt sind und die Anzahl an freierwerdenden Protonen bestimmt.



Der Auswertung der Steigungsanalyse liegt das Massenwirkungsgesetz in Gl. 9 zugrunde. Die dort verwendeten Konzentrationen sind Gleichgewichtskonzentrationen (eq). Die Konzentration an gebildetem Komplex  $[ML_n]_{eq}$  in der organischen Phase und an unkomplexiertem Metallion  $[M^{3+}]_{eq}$  in der wässrigen Phase kann definitionsgemäß aus dem Verteilungsverhältnis  $D = [ML_n]_{eq} / [M^{3+}]_{eq}$  ermittelt werden. Infolgedessen kann das Massenwirkungsgesetz auch gemäß Gl. 10 formuliert werden.

$$K_{\text{Ex}} = \frac{[\text{ML}_n]_{\text{eq}} [\text{H}^+]_{\text{eq}}^m}{[\text{M}^{3+}]_{\text{eq}} [\text{LH}]_{\text{eq}}^n} \quad \text{Gl. 9}$$

$$K_{\text{Ex}} = \frac{D [\text{H}^+]_{\text{eq}}^m}{[\text{LH}]_{\text{eq}}^n} \quad \text{Gl. 10}$$

Nach dem Logarithmieren von Gl. 10 wird der Zusammenhang in Gl. 11 erhalten. Zur Bestimmung der Unbekannten m wird Gl. 11 nach logD umgeformt und  $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$  eingesetzt. In Gl. 12 ist erkennbar, dass eine Auftragung von logD gegen den pH-Wert im Gleichgewicht einer linearen Funktion der Form  $y = ax + b$  entspricht. Die Unbekannte m lässt sich aus der Steigung  $\Delta y / \Delta x$  dieser Geraden ableiten (vgl. Abbildung 10). Der gesamte hintere Term  $n \log[\text{LH}] + \log K_{\text{Ex}}$ , welcher sich im Achsenabschnitt b wiederfindet, verbleibt konstant. Dieses kann nur dann ermöglicht werden, wenn während der Extraktionsversuche die Ligandenkonzentration [LH] konstant gehalten und lediglich die Säurestärke variiert wird.

$$\log K_{\text{Ex}} = \log D + m \log [\text{H}^+] - n \log [\text{LH}] \quad \text{Gl. 11}$$

$$\log D = m \text{pH} + n \log [\text{LH}] + \log K_{\text{Ex}} \quad \text{Gl. 12}$$

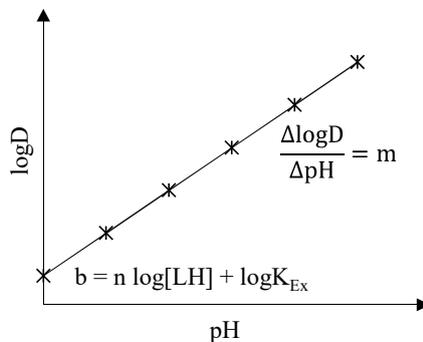


Abbildung 10. Auftragung von logD gegen pH zur Steigungsanalyse der Unbekannten m.

Zur Bestimmung der Unbekannten n wird Gl. 12 so umgeformt, dass eine Auftragung von logD gegen log[LH] eine Geradengleichung mit einer Steigung n ergibt (vgl. Gl. 13). Der hintere Term  $m \text{pH} + \log K_{\text{Ex}}$  tritt in diesem Fall als Konstante auf. Infolgedessen muss sicherge-

stellt werden, dass der pH als konstanter Wert in die Berechnung eingeht. Grundsätzlich kann nicht davon ausgegangen werden, dass sich bei Einsatz unterschiedlicher Konzentrationen eines kationenaustauschenden Liganden gleichbleibende pH-Werte im Gleichgewicht einstellen. Um trotzdem einen konstanten pH für die Auswertung zu gewährleisten, werden im ersten Schritt mehrere Extraktionsversuche mit jeweils derselben Ligandenkonzentration allerdings aus variabler Säurestärke durchgeführt (vgl. Abbildung 11a). Durch Regressionsanalyse können dann logD-Werte bei einem konstanten pH ( $\text{pH}_{\text{konstant}}$ ) ermittelt werden. Im zweiten Schritt werden diese ermittelten logD-Werte in einer neuen Auftragung gegen die logarithmische Ligandenkonzentration  $\log[\text{LH}]$  aufgetragen (vgl. Abbildung 11b). Die Steigung dieser in Abbildung 11b erhaltenen Geraden liefert die Unbekannte  $n$ .

$$\log D = n \log [\text{LH}] + m \text{ pH} + \log K_{\text{Ex}} \quad \text{Gl. 13}$$

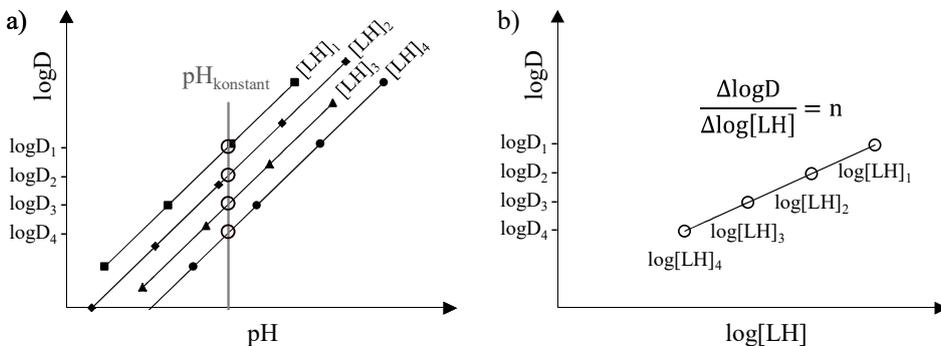


Abbildung 11. Auftragung von a)  $\log D$  gegen  $\text{pH}$  und b)  $\log D$  gegen  $\log[\text{LH}]$  zur Steigungsanalyse der Unbekannten  $n$ .

### 2.3.4 Grundlagen der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie

Die Koordination fluoreszierender 4f-Elemente wie z. B. Eu(III) kann mittels der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (engl. Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFs) untersucht werden. TRLFs ist eine sehr sensitive und nicht-invasive Speziationmethode bei der das Metallion mithilfe eines gepulsten Lasers angeregt und anschließend die Fluoreszenzemission zeitaufgelöst gemessen wird.<sup>[121]</sup> Die Aufnahme und Untersuchung der Emissionsbanden eines fluoreszierenden Metallions ermöglicht die Charakterisierung des Komplexbildungszustandes durch die Untersuchung von Anregungsspektren, Emissionsspektren und der Fluoreszenzlebensdauer des angeregten Zustandes.

Mit Ausnahme von La(III) und Lu(III) zeigen alle dreiwertigen Lanthanide lumineszierende Eigenschaften, wobei Eu(III), Gd(III) und Tb(III) besonders starke Fluoreszenzemissionen aufweisen.<sup>[122]</sup> Nach der Anregung der Lanthanidionen werden innerhalb der teilweise gefüllten 4f-Schale elektronische Übergänge beobachtet, die bei der Relaxation des angeregten Zustandes in den Grundzustand mit einer charakteristischen Strahlungsemission (Fluoreszenz) einhergehen.<sup>[123-125]</sup> Durch die geringe radiale Ausdehnung von 4f-Orbitalen und ihrer Abschirmung durch 5s und 5p-Orbitale (vgl. Abschnitt 2.1.1) nehmen 4f-Elektronen kaum an chemischen Bindungen teil, was bei deren Anregung in einen angeregten Zustand nicht wesentlich zu einer Änderung von Bindungslängen führt. Daraus resultiert eine nur geringe Verschiebung der Wellenlänge zwischen absorbiertem und emittiertem Licht (Stokes-Verschiebung) und folglich die Bildung sehr scharfer Emissionsbanden mit geringen Halbwertsbreiten.<sup>[122,123,126]</sup> Die meisten Emissionsbanden haben im Allgemeinen eine Halbwertsbreite von weniger als 5 nm.<sup>[127]</sup>

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Arbeitstechniken der TRLFS genutzt. Zum einen werden Emissionsspektren verschiedener Eu(III)-Komplexspezies aufgenommen, um anhand der Verschiebung des Emissionsmaximums und der Bandenformen Aufschluss über die chemische Umgebung der Eu(III)-Ionen zu erhalten. Dabei wird die spektrale Intensitätsverteilung der Fluoreszenzemission bei konstanter Anregungswellenlänge von 394,0 nm aufgenommen. Die Fluoreszenz wird mit einer Verzögerung zwischen Anregung und Detektion von 1  $\mu$ s detektiert. Somit wird sichergestellt, dass Streulicht oder kurzlebige Fluoreszenz unterdrückt werden und nur die charakteristische Emission des Metallions gemessen wird. Aus den Emissionsspektren können mithilfe von Bandenverschiebungen, Aufspaltungsmustern und relativen Intensitätsverhältnissen Rückschlüsse auf die chemische Umgebung des untersuchten Eu(III)-Ions gezogen werden.<sup>[54]</sup>

Des Weiteren werden die Fluoreszenzlebensdauern der Eu(III)-Spezies in Lösung bestimmt, indem die Abnahme der Fluoreszenzintensität nach unterschiedlichen Verzögerungszeiten (Delay-Zeiten) nach der Anregung aufgenommen wird. Um die Lebensdauer zu bestimmen wird in einem festen Wellenlängenbereich und einem konstanten Zeitfenster nach zunehmender Verzögerungszeit ein Fluoreszenzsignal aufgenommen. Der zeitliche Verlauf der Abnahme der Fluoreszenzintensität  $I(t)$  folgt dabei einem exponentiellen Gesetz (Gl. 14).  $I_0$  ist die Fluoreszenzintensität bei  $t=0$ ,  $t$  die Verzögerungszeit und  $k$  die Fluoreszenzzerfallskonstante des angeregten Zustands. Der reziproke Wert der Konstante  $k$  in Gl. 15 wird als Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Zustands definiert.

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-kt} \quad \text{Gl. 14}$$

$$\tau = \frac{1}{k} \quad \text{Gl. 15}$$

Neben der Fluoreszenzemission existieren auch strahlungsfreie Prozesse, die ebenfalls zur Relaxation des angeregten Zustandes in den Grundzustand führen. Diese strahlungslose Depopulation des angeregten Zustands kann die Fluoreszenzlebensdauer signifikant verringern (Quench-Effekt), wobei die Schwingungsrelaxation hierzu den wichtigsten Beitrag liefert. Auftreten und Ausmaß dieses Effekts hängen dabei vor allem von der chemischen Natur des umgebenden Ligandenfeldes ab. Im wässrigen Medium wird die Relaxation über hochenergetische Schwingungszustände der OH-Funktion von koordinierenden Wassermolekülen dominiert, was dazu führt, dass die Energielücke zwischen dem angeregten und dem Grundzustand effektiv überbrückt werden kann.<sup>[128,129]</sup> Somit führen innersphärisch koordinierte H<sub>2</sub>O Moleküle zur Desaktivierung des angeregten Zustandes und verringern somit die Fluoreszenzlebensdauer. Dieser Quench-Effekt eines Liganden hängt maßgeblich von der Entfernung zwischen fluoreszenzaktivem Metallion und Quencher ab, so dass die Auswirkungen von der zweiten Koordinationssphäre als vernachlässigbar gelten. Basierend auf dieser Annahme, entwickelten Horrocks et al.<sup>[130]</sup> einen empirischen Zusammenhang zwischen der Anzahl an Wassermolekülen in der ersten Koordinationssphäre des Eu(III)-Ions und der Fluoreszenzlebensdauer, der in Gl. 16 angegeben ist.

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1,07 \cdot k_{\text{obs}} - 0,62 \quad \text{Gl. 16}$$

### 2.3.5 Grundlagen der Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Die GC-MS ist ein Analyseverfahren, das die beiden analytischen Methoden die Gaschromatographie (GC) und die Massenspektrometrie (MS) miteinander kombiniert. Zur Gaschromatographie wird das Substanzgemisch zunächst verdampft und zusammen mit einem Trägergas (Helium oder Stickstoff) auf eine Kapillarsäule gegeben. Polare Substanzen wurden zuvor derivatisiert. Entsprechend der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten des Substanzgemisches werden diese zeitverzögert aus der Säule eluiert und detektiert. Das Eluat wird über eine Transferline zur Ionenquelle des Massenspektrometers geleitet. Die Funktionsweise eines Flugzeitmassenanalysators basiert auf der Tatsache, dass geladene Mo-

leküle unterschiedlicher Masse in einem elektrischen Feld mit unterschiedlicher Geschwindigkeit fliegen. Die Flugzeit der Moleküle ist dabei direkt proportional der Wurzel aus dem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ). Das Analyseverfahren gestattet neben der Bestimmung von  $m/z$  unbekannte Substanzen zu identifizieren, zu quantifizieren und ihre Struktur zu untersuchen. Bereits geringe Konzentrationen der Substanzen ( $<5 \text{ ng}/\mu\text{l}$ ) reichen zur Analyse aus.

### 3 Aufgabenstellung

Im Fokus dieser Arbeit steht die anspruchsvolle Trennung von direkt benachbarten Seltenerdpaaren mittels neuer phosphororganischer Liganden. Dabei werden sauerstoffhaltige Liganden wie Phosphorsäuren, Phosphonsäuren und Phosphinsäuren sowie auch schwefelhaltige Liganden wie Dithiophosphinsäuren untersucht. In Hinblick auf die Entwicklung selektiver Extraktionsprozesse im Kontext der Seltenerdseparation werden folgende Themenschwerpunkte bearbeitet:

- Neue Extraktionssysteme auf Basis phosphororganischer Liganden
- Stöchiometrie der extrahierten Komplexspezies
- Chemische Langzeitstabilität von Extraktionsmitteln

**Neue Extraktionssysteme auf Basis phosphororganischer Liganden** – Basierend auf Modifikationen der Molekülstruktur industriell eingesetzter Liganden wie z. B. PC-88A, HDEHP und Cyanex 272, werden eine Reihe neuer Liganden entwickelt und ihre Affinität gegenüber Seltenerdmetallen überprüft. Ergänzend dazu werden Schwefelanalogue dieser Liganden entwickelt, die eine Steigerung des Trennvermögens bestimmter Seltenerdpaare bewirken können. Des Weiteren wird untersucht, ob synergistische Systeme auf Basis einer Dithiophosphinsäure und eines sauerstoffhaltigen Co-Extraktanden die Selektivität gegenüber Seltenerdpaaren verbessern können. Durch Variation der Extraktionsbedingungen wird die maximal mögliche Separation gegenüber benachbarten Seltenen Erden erzielt, beispielsweise bei Pr/Nd.

**Stöchiometrie der extrahierten Komplexspezies** – Die Komplexstöchiometrie und die Koordinationszahl der extrahierten Komplexspezies werden für drei Extraktionssysteme bestimmt. Zu den untersuchten Extraktionssystemen zählen das synergistische System, bestehend aus einer Dithiophosphinsäure und einem Co-Extraktanden, und zwei weitere sauerstoffhaltige Phosphinsäuresysteme. Bestimmt werden die Anzahl an Ligand- und ggf. Co-Extraktandmolekülen im Komplex und die Anzahl an Protonen, die nach dem Extraktionsgleichgewicht frei werden. Ziel ist es zu untersuchen, ob die Anzahl an koordinierten Liganden und ggf. Co-Extraktanden einen Rückschluss auf die Affinität zu Seltenen Erden und auf die Selektivität gegenüber nur einigen Seltenerdelementen zulässt.

**Chemische Langzeitstabilität von Extraktionsmitteln** – Die chemische Langzeitstabilität von auserwählten Liganden wird untersucht, indem diese bis zu zehn Monate verschiedenen äußeren Einflüssen (z. B. variierende Säurekonzentration) ausgesetzt werden. Zu den untersuchten Substanzen zählen sowohl literaturbekannte als auch neue sauerstoff- sowie schwefelkoordinierende Liganden, die entweder alleine oder als Extraktandengemische zum Einsatz kommen. Ziel der Untersuchungen ist zu bestimmen, ob es zur Zersetzung des Liganden kommt, welche Zersetzungsprodukte bzw. Reaktionsprodukte entstehen und inwiefern diese gebildeten Substanzen sich auf das Affinitäts- und Selektivitätsverhalten gegenüber Seltenen Erden auswirken.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Chemikalien

#### 4.1.1 Phosphororganische Liganden

Es wurden zwanzig phosphororganische Verbindungen auf ihr Extraktionsverhalten gegenüber Seltenen Erden untersucht. Diese Verbindungen können in Phosphor(V), (III) oder (I)säuren unterteilt werden (vgl. Abbildung 12). Eine weitere Unterteilung erfolgt aufgrund des Schwefelanteils der phosphororganischen Verbindungen in (Mono)Thiophosphinsäuren und Dithiophosphinsäuren (vgl. Abbildung 13). (R= Proton, Aryl- oder Alkylgruppe)

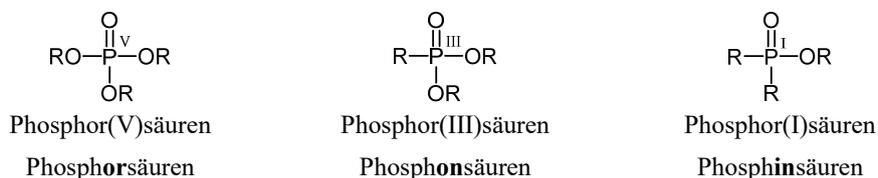


Abbildung 12. Unterteilung der phosphororganischen Liganden nach der Oxidationsstufe des Phosphors.<sup>[131]</sup>

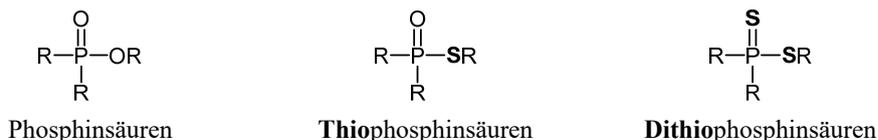


Abbildung 13. Unterteilung der phosphororganischen Liganden nach der Anzahl an Schwefelatomen.

Nachfolgend werden in Tabelle 3 bis Tabelle 7 diese phosphororganischen Liganden gruppiert dargestellt. Die Gruppierung der Liganden erfolgt in Phosphonsäuren und Phosphorsäuren, Phosphinsäuren, Dithiophosphinsäuren und neutrale Liganden. Letztere werden zusätzlich als Co-Extraktanden eingesetzt. Angegeben werden in den Tabellen die Bezeichnung, die Strukturformel, die molare Masse (MW) der Verbindungen und die jeweilige chemische Verschiebung  $\delta$  des Phosphor-31-NMR Signals in deuteriertem Toluol. Die Reinheit wurde mit  $^{31}\text{P}$ -NMR bestimmt und lag bei allen Substanzen bei >95 %. Die Nummern der Substanzen entstammen der Nummerierung aus dem Kooperationsprojekt von Forschungszentrum Jülich und BASF.<sup>[132]</sup> Ligand PC-88A (**4**), HDEHP (**30**), P350 (**2**), TEHP (**26**), THP (**27**), TBP (**28**) und TOPO (**29**) wurden käuflich erworben. Die Reinigung von HDEHP wurde nach der Vorschrift von Partridge et al.<sup>[133]</sup> durchgeführt. Die Synthese von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) wurde nach Vorschrift von Modolo et al.<sup>[106]</sup> durchgeführt. Alle restlichen Liganden wurden von BASF synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

Tabelle 3. Phosphonsäuren und Phosphorsäuren.

Nr.	Kurzname	Struktur	MW [g/mol]	<sup>31</sup> P-Signal δ [ppm]
4	PC-88A (P507) (EHEHPA)		306,42	34,6
7	CH <sub>3</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O)POOH		208,24	30,74
30	HDEHP (DEHPA)		322,43	1,34
10	(PhO) <sub>2</sub> POOH		250,19	-9,87

Tabelle 4. Phosphinsäuren.

Nr.	Kurzname	Struktur	MW [g/mol]	<sup>31</sup> P-Signal δ [ppm]
11	Ph <sub>2</sub> POOH		218,19	32,84
19	(CH <sub>3</sub> Ph) <sub>2</sub> POOH		246,24	32,34
21	(ClPh) <sub>2</sub> POOH		287,08	27,99

Tabelle 5. Dithiophosphinsäuren.

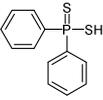
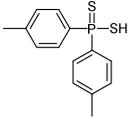
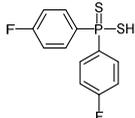
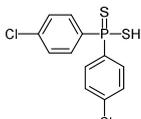
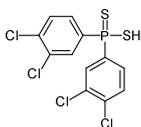
Nr.	Kurzname	Struktur	MW [g/mol]	<sup>31</sup> P-Signal $\delta$ [ppm]
13	Ph <sub>2</sub> PSSH		250,32	54,14
14	(CH <sub>3</sub> Ph) <sub>2</sub> PSSH		278,37	54,05
16	(FPh) <sub>2</sub> PSSH		286,3	51,33
25	(ClPh) <sub>2</sub> PSSH		319,21	51,53
33	(Cl <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> PSSH		388,08	48,72

Tabelle 6. Neutrale Extraktanden.

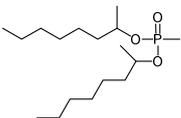
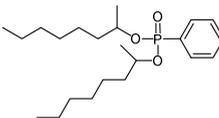
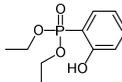
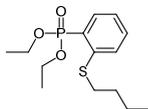
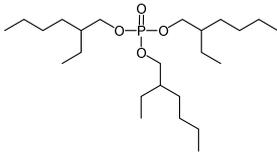
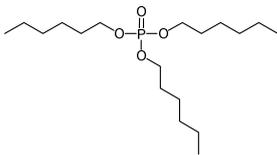
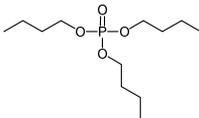
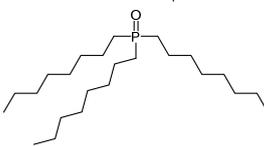
Nr.	Kurzname	Struktur	MW [g/mol]	<sup>31</sup> P-Signal $\delta$ [ppm]
2	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> POOCH <sub>3</sub> (P350)		320,45	27,5
3	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> POPh		382,52	16,4
17	OHPHPO(OEt) <sub>2</sub>		230,20	22,62
18	BuSPhPO(OEt) <sub>2</sub>		302,37	16,49

Tabelle 7. Kommerziell erhältliche neutrale Extraktanden.

Nr.	Kurzname	Struktur	MW [g/mol]	<sup>31</sup> P-Signal δ [ppm]
26	TEHP		434,63	0,69
27	THP		350,47	0,30
28	TBP		266,31	0,22
29	TOPO		386,63	41,84

#### 4.1.2 Seltenerdchloride

Verwendet wurden 15 Seltenerdelemente, wozu Yttrium (Y) und alle Lanthanide (La-Lu) zählen. Das radioaktive Promethium (Pm) wurde in dieser Arbeit nicht behandelt. Alle verwendeten Seltenerdchloride hatten eine Reinheit von  $\geq 99,9\%$ . In Tabelle 8 werden die Molmassen (MW) und die Lieferanten verwendeter Seltenerdchloride aufgelistet.

Tabelle 8. Seltenerdchloride

Seltenerdchlorid	MW [g/mol]	bezogen von:	Seltenerdchlorid	MW [g/mol]	bezogen von:
<b>YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	303,36	Aldrich	<b>TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	373,38	Aldrich
<b>LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O</b>	371,37	Alfa Aesar	<b>DyCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	376,95	Aldrich
<b>CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O</b>	372,58	Aldrich	<b>HoCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	379,38	Aldrich
<b>PrCl<sub>3</sub></b>	247,27	Aldrich	<b>ErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	381,71	Aldrich
<b>NdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	358,69	Aldrich	<b>TmCl<sub>3</sub></b>	275,29	Aldrich
<b>SmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	364,81	Aldrich	<b>YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	387,49	Aldrich
<b>EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	366,41	Aldrich	<b>LuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	389,42	Alfa Aesar
<b>GbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	371,70	Alfa Aesar			

### 4.1.3 Weitere Chemikalien

Die eingesetzten organischen Lösungsmittel *n*-Dodecan, *tert*-Butylbenzol, Toluol und *n*-Octanol wurden von der Firma Merck bezogen. Die konzentrierte Salzsäure, die zur Herstellung der Seltenerd-mischungen benötigt wurde, stammte ebenfalls von der Firma Merck. Die verwendete Salzsäure und das Wasser hatten den Reinheitsgrad suprapur®. Das für die <sup>31</sup>P-NMR Messungen benötigte Toluol-*d*<sub>8</sub> stammt von der Firma Aldrich. Als Methylierungsmittel wurde N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal (DMF-DMA) von der Firma Aldrich bezogen.

## 4.2 Geräte

### 4.2.1 Potentiometrische Titration

Zur Bestimmung der Protonenkonzentration wurde eine Titrationsapparatur der Firma Metrohm verwendet. Diese besteht aus dem Dosimat Typ 665, dem pH-Meter 713 und einer H<sup>+</sup> sensitiven Glaselektrode. Für die Auswertung und die grafische Darstellung der Messdaten wurde das Programm Hyperquad 2000 Version 2.1 sowie das Programm HySS 2 verwendet. Beide Programme stammen von der Firma Protonic Software.

### 4.2.2 Extraktion und Phasentrennung

Zur Durchmischung der Phasen wurde ein Laborschüttler des Typs REAX 2000 der Firma Heidolph verwendet. Die anschließende Trennung der Phasen erfolgte mit einer Zentrifuge der Firma Hettich EBA 8S.

### 4.2.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die ICP-MS Messungen wurden auf einem Gerät des Typs ELAN 6100 DRC (Dynamic Reaction Cell) der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der Elan Software des gleichen Herstellers. Die Bestimmungsgrenze lagen bei 0,1 ng/L (ppb).

### 4.2.4 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Alle NMR Spektren wurden bei 20 °C am Bruker Avance 600-MHz-NMR Spektrometer mit dem Prodigy-Probenkopf im Forschungszentrum Jülich (ZEA-3) durchgeführt. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm beziehen sich bei <sup>1</sup>H-Spektren auf Tetramethylsilan (TMS) und bei <sup>31</sup>P-Spektren auf eine 85 %ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Lösung. Die phosphororganischen Verschiebungen wurden aus protonenentkoppelten <sup>31</sup>P-Spektren bestimmt.

#### 4.2.5 Zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS)

Das TRLFS-System besteht aus einem Nd:YAG-Laser (Surelite II, Continuum), einem von diesem gepumpten Farbstofflaser (NARROWscan D-R, Radiant Dyes Laser Accessories GmbH) sowie einem Detektionssystem. Der Nd:YAG-Laser emittiert bei einer Wellenlänge von 355 nm mit einer Frequenz von 10 Hz. Der im Farbstofflaser verwendete Farbstoff Exalite 398 (gelöst in p-Dioxan) ermöglicht dem Laser in einem Wellenlängenbereich von 391 nm bis 404 nm zu arbeiten. Das Fluoreszenzlicht wird senkrecht zum Einfall des Laserstrahls über eine Quarzfaser in das Detektorsystem geleitet, um die Aufnahme von unerwünschtem Streulicht zu minimieren. Das einfallende Licht wird im Spektrographen (Shamrock 303i) mithilfe eines Gitters mit 900 Linien/mm oder 1200 Linien/mm spektral zerlegt und mittels einer ICCD-Kamera (iStar Gen III oder iStar Gen II, ANDOR), in die ein digitaler Delaygenerator integriert ist, detektiert.<sup>[134,135]</sup>

#### 4.2.6 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die Messungen wurden am Gerät AccuTOF GCv JMS-T100 GCV der Firma Jeol durchgeführt. Eine HT-5-Säule (60 m x 0,25 mm, 0,25 µm Filmdicke) mit Helium als Trägergas (1,5 ml/min) wurde verwendet. Die Probeninjektion von 1 µl erfolgte bei 300°C mit einem split 1:10. Das TOF-MS wurde im positiven chemischen Ionisationsmodus (CI(+)) mit Isobutan als Reaktantgas (0,11 ml/min) verwendet. Die Ionisationsspannung betrug 150 V und der Ionisationsstrom 300 µA. Das GC-Interface war auf 250°C temperiert, die Ionenkammer auf 200°C. Die Datenaufnahme erfolgte im Massenbereich  $m/z=180-800$  mit einer Scanrate von 0,4 s.

### 4.3 Durchführung der Versuche und Probenpräparation

#### 4.3.1 Löslichkeitstest in organischen und wässrigen Medien

Die Löslichkeit der Liganden bei Konzentrationen von 0,1 mol/L, 0,09 mol/L, 0,01 mol/L und 0,009 mol/L wurde in *n*-Dodecan, *n*-Dodecan:*tert*-Butylbenzol (20:80), *tert*-Butylbenzol, Toluol und *n*-Octanol getestet. Dazu wurde zunächst 0,1 mmol des Liganden (z. B. für PC-88A 30,64 mg ( $MW_{PC-88A}=306,42$  g/mol)) in ein Glasfläschchen gegeben und mit dem jeweiligen organischen Lösungsmittel bis 1 mL Volumen aufgefüllt. Dieses entspricht einer Konzentration von 0,1 mol/L Liganden. Wenn der Ligand bei 0,1 mol/L unlöslich verblieb, wurde die Lösung weiter verdünnt. Wenn die verdünnte Lösung bei 0,009 mol/L Ligand unlöslich verblieb, galt der Liganden unter diesen Bedingungen als unlöslich.

Die Ligandenlöslichkeit in 0,01 mol/L HCl wurde überprüft, indem 100 µg des Liganden in 1 mL 0,01 mol/L HCl gegeben und für 60 Minuten geschüttelt wurde. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert, filtriert und die Phosphorkonzentration des wässrigen Mediums per ICP-MS bestimmt. Die Löslichkeit in salzsaurem Medium wird in Prozent des eingewogenen Liganden angegeben.

#### 4.3.2 Extraktionsdurchführung

Die zu trennenden salzsauren Seltenerdgemischungen wurden zuvor im Labor aus fünfzehn einzelnen Seltenerdchloriden wie YCl<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub> bis LuCl<sub>3</sub> angesetzt. Die Konzentration der Seltenerden lag bei 10<sup>-4</sup> mol/L pro Element. Die Salzsäurekonzentrationen der Seltenerdösungen hatten eine Konzentration zwischen 0,001 mol/L und 4 mol/L HCl. Eine konstante Ionenstärke von 1 mol/L wurde durch entsprechende Zugabe von Natriumchlorid erreicht.

Das Extraktionsmittel wurde hergestellt, indem der gewünschte Ligand in ein graduiertes Glasröhrchen eingewogen und anschließend mit entsprechendem organischem Lösungsmittel (*n*-Dodecan, *n*-Dodecan:*tert*-Butylbenzol (20:80), *tert*-Butylbenzol, Toluol oder *n*-Octanol) bis zum gewünschten Volumen aufgefüllt wurde.

In ein 2 mL Extraktionsfläschchen wurden 500 µL der wässrigen Seltenerdlösung und dasselbe Volumen der hergestellten organischen Phase gegeben. Die Durchmischung der Phasen erfolgte in einem temperierten Aluminium-Block – wenn nicht anders angegeben – bei konstanter Temperatur von 22°C. Die anschließende Trennung der Phasen erfolgte durch Zentrifugieren für 5 Minuten bei 4000 U/min. Anschließend erfolgte mittels Eppendorf Mikropipetten die Phasentrennung. Die genauen Bedingungen jeder Extraktion sind im Ergebnisteil aufgeführt.

#### 4.3.3 Durchführung der Langzeitstabilitätsstudien

Im ersten Schritt des Stabilitätstest wird das organische Extraktionsmittel einem Kontakt mit Säure (HCl), mit Luft oder Inertter Atmosphäre (Argon) ausgesetzt. In bestimmten Zeitabständen wird ein Aliquot des Extraktionsmittels entnommen und mit diesem wird im zweiten Schritt eine Seltenerdextraktion durchgeführt. Für die Seltenerdextraktion wird eine frische Seltenerdgemischung als wässrige Phase verwendet. Handelt es sich beim Extraktionsmittel um ein synergistisches System, wird zur Seltenerdextraktion ggf. der frische Synergist hinzugegeben.

#### **4.3.4 Bestimmung der Metallionenkonzentration mittels ICP-MS**

Die Konzentration an Seltenen Erden wurde sowohl in der organisch (org.) als auch in der wässrigen (aq.) Phase mittels ICP-MS bestimmt. Zur Konzentrationsbestimmung am ICP-MS wurden alle Proben (aq. und org.) auf eine Elementkonzentration zwischen 0,1-100 ppb verdünnt. Zur Probenverdünnung der aq. Phase wurden 10 µl Probenvolumen in 10 ml einer 1 % HNO<sub>3</sub> Lösung gegeben. Zur Präparation der organischen Phase wurden 10 µl organischer Probe und 200 µl Tensid Triton-X 100 in 9,8 ml einer 1 % HNO<sub>3</sub> Lösung gelöst. Triton-X 100 ist ein Tensid, welches die organische Phase in der ICP-MS Probe homogen auflöst.

#### **4.3.5 Probenpräparation zur NMR-Spektroskopie**

Zur NMR-Spektroskopie wurden 5-20 mg der Probe in ein NMR Röhrchen gegeben und 500 µL mit Toluol-*d*<sub>8</sub> gelöst. Lag eine schlecht lösliche Probe vor, wurde das NMR Röhrchen für 10 min in ein Ultraschallbad gestellt. Die Probe wurde innerhalb von wenigen Stunden nach dem Ansetzen vermessen. Wurden Wiederholungsmessungen mit derselben Probe durchgeführt, lagerte die Probe zwischen den Messungen im verschlossenen NMR Röhrchen bei Raumtemperatur.

#### **4.3.6 Probenpräparation und Durchführung der TRLFS**

Vor Beginn der TRLFS Titrationsexperimente wurde eine 10<sup>-3</sup> mol/L Liganden-Stammlösung hergestellt, indem 10<sup>-5</sup> mol Ligand (2,87 mg (ClPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) bzw. 2,46 mg (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH (**19**)) in 10 mL Methanol gelöst wurden. Aus dieser 10<sup>-3</sup> mol/L Stammlösung wurde eine 10<sup>-4</sup> mol/L Ligandenlösung hergestellt, die nur für die Dauer eines Tages verwendet wurde. Für die verwendeten Europiumlösungen wurde eine Stammlösung aus 10<sup>-3</sup> mol/L EuCl<sub>3</sub> bzw. eine 10<sup>-3</sup> mol/L Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Lösung verwendet. Zur Herstellung der EuCl<sub>3</sub> bzw. Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Titrationslösung wurde 1 µL der EuCl<sub>3</sub> Stammlösung in 999 µL Methanol bzw. wurden 10 µL der Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Stammlösung in 990 µL Methanol gelöst. Die finale Konzentration der EuCl<sub>3</sub> Lösung betrug 10<sup>-6</sup> mol/L und die der Eu(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Lösung betrug 10<sup>-5</sup> mol/L. Die genaue Europiumkonzentration wurde mithilfe von ICP-MS bestimmt. Die Konzentrationen der entsprechenden Säuren betragen sowohl in der Liganden- als auch Europiumlösung 0,005 mol/L HCl bzw. 0,005 mol/L HClO<sub>4</sub>. Zwischen den Titrationsschritten und Messungen wurde eine Wartezeit von 10 Minuten eingehalten, um das Reaktionsgleichgewicht zu gewährleisten. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20°C durchgeführt.

#### 4.3.7 Probenpräparation und Durchführung der GC-MS

Die Probenpräparation und Durchführung der GC-MS Messungen setzt sich aus vier Schritten zusammen: Herstellung der gealterten Probenlösungen, Derivatisierung eines Probenaliquotes, Messung am Gaschromatograph, Messung am Massenspektrometer. Zur Herstellung der gealterten Lösungen wurden an vier unterschiedlichen Zeitpunkten vier (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Lösungen mit 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH und 0,5 mol/L TEHP in Toluol angesetzt. Diese (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Lösungen alterten für 0, 28, 91 oder 293 Tage. Die Messung aller vier (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP-Lösungen am selben Tag erwies sich nach mehreren Ansätzen am vorteilhaftesten, da auf diese Weise geräte- und kalibrationsbedingte Schwankungen vernachlässigbar gering ausfielen. Zur Probenpräparation wurden 2 µL der gealterten Probenlösung in einem 3:2 Dimethylformamid:Toluol Gemisch gelöst. Hierzu wurde Trioctylphosphinoxid (TOPO) **29** als interner Standard hinzugegeben. Die Derivatisierung wurde mit N,N-Dimethylformamid-dimethylacetal (DMF-DMA) in Pyridin durchgeführt, indem das Gemisch für 60 min in einem Thermoschüttler auf 90°C erhitzt wurde. Nach dem Abkühlen der Probe konnte diese zur Messung verwendet werden. Als Referenzsubstanzen wurden frisch angesetzte Lösungen von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH, TEHP, (CIPh)<sub>2</sub>POOH und HDEHP auf die gleiche Art vorbereitet und mitgemessen. Üblicherweise wurden die Peaks nach gaschromatographischer Trennung massenspektrometrisch mittels Elektronenstoß-Ionisation (EI) detektiert. Der neu gebildete Peak bei  $t_R=16,82$  min konnte durch Retentionszeitvergleich und Vergleich mit dem Massenspektrum eines vorhandenen Standards identifiziert werden. Aufgrund Fehlens eines Standards für den neuen Peak bei  $t_R=41,42$  min wurde dieser mittels hoch auflösenden TOF-MS und chemischer Ionisation (CI) mit Isobutan als Reaktantgas anhand seiner akkuraten Molmasse und Isotopenmusters identifiziert.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil gliedert sich in drei Abschnitte. Untersucht werden 1) neue Extraktionssysteme auf Basis phosphororganischer Liganden, 2) die Stöchiometrie der extrahierten Komplexspezies und 3) die chemische Langzeitstabilität des Extraktionsmittels.

### 5.1 Neue Extraktionssysteme auf Basis phosphororganischer Liganden

Im Hinblick auf die Optimierung der Separation von Seltenen Erden mittels der Flüssig-Flüssig Extraktion, werden neue Extraktionssysteme systematisch getestet. Die untersuchten Extraktanden sind Strukturisomere von literaturbekannten Liganden wie z. B. Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (HDEHP), 2-Ethylhexyl-phosphonsäure mono-2-ethylhexylester (PC-88A) oder Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (Cyanex 272). Diese literaturbekannten Liganden kommen bereits in zahlreichen industriellen Großanlagen zum Einsatz, da sie sehr gute Separationseigenschaften gegenüber ausgewählten Metallionen unter anderem Kobalt, Mangan, Kupfer und Nickel<sup>[67-69]</sup> und Seltenen Erden<sup>[12,13]</sup> zeigen.

In Anlehnung an industrielle Aufbereitungsprozesse werden alle dargestellten Extraktionsergebnisse aus salzsaurem Medium durchgeführt. Die zu trennenden Seltenerdgemischungen wurden aus einzelnen Seltenerdchloriden ( $\text{SECl}_3$ ) zusammengesetzt. Die Seltenerdkonzentrationen lagen bei konstanten  $10^{-4}$  mol/L pro Seltenerdchlorid, was hohe Metallbelastungen des Extraktionsmittels verhinderte und eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse ermöglichte. Die Seltenerdgemischungen enthielten – falls nicht anders vermerkt – insgesamt 15 Elemente und bestanden aus Y(III), La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Tm(III), Yb(III) und Lu(III). Ebenso wie im Seltenerdmetall sind bis auf das radioaktive Pm(III) alle Elemente der Lanthanidenreihe in der Seltenerdgemischung enthalten.

#### 5.1.1 Phosphorsäuren und Phosphonsäuren

Im Folgenden werden jeweils ein literaturbekannter Ligand mit einem Strukturisomer unter denselben Extraktionsbedingungen getestet. Als literaturbekannte Liganden werden die Phosphonsäure PC-88A und die Phosphorsäure HDEHP verwendet. In Tabelle 9 sind die literaturbekannten Liganden und ihre Strukturisomere dargestellt. Der Methyl-mono-1-methyl-

heptyl phosphonsäureester **7** enthält in Gegensatz zu PC-88A einen Methylrest und einen geringer verzweigten C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-Rest. Ligand **7** ist ebenso wie PC-88A bei Raumtemperatur eine klare Flüssigkeit mit geringer Viskosität und zeigt eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (vgl. Tabelle 10). Zudem zeigen Ligand **7** und PC-88A nur eine geringe Löslichkeit von 0,52 % bzw. 0,96 % in 0,01 mol/L HCl, was in kontinuierlichen Prozessen einem Ligandenverlust ins wässrige Medium entgegenwirkt. Ein Strukturisomer von HDEHP ist die Diphenylphosphorsäure **10**, bei dem die Alkylgruppen durch Arylgruppen substituiert wurden. Im Gegensatz zu HDEHP, welches eine klare viskose Flüssigkeit ist, liegt **10** als weißer kristalliner Feststoff vor. Wie in Tabelle 10 dargestellt, zeigt **10** eine schlechtere Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen als sein Strukturisomer HDEHP. Somit lässt sich **10** nur in *n*-Octanol bis zu einer Konzentration von 0,1 mol/L lösen.

Tabelle 9. Strukturformeln literaturbekannter Phosphonsäure PC-88A und Phosphorsäure HDEHP und ihrer Strukturisomere Ligand **7** und Ligand **10**.

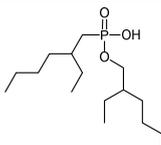
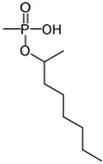
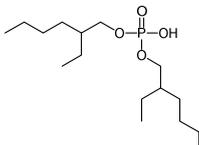
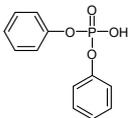
Literaturbekannte Liganden	Strukturisomere literaturbekannter Liganden
PC-88A ( <b>4</b> ) 	CH <sub>3</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O)POOH ( <b>7</b> ) 
HDEHP ( <b>30</b> ) 	(PhO) <sub>2</sub> POOH ( <b>10</b> ) 

Tabelle 10. Löslichkeit von Phosphorsäuren und Phosphonsäuren in organischen Lösungsmitteln und wässrigem Medium; ○ = löslich; Löslichkeit ≥ 0,1 mol/L; △ = bedingt löslich, Löslichkeit 0,01-0,09 mol/L; ■ = unlöslich, Löslichkeit ≤ 0,009 mol/L.

Lösungsmittel=	<i>n</i> -Dodecan	<i>n</i> -Dodecan: <i>tert</i> -Butylbenzol (20:80)	<i>tert</i> -Butylbenzol	Toluol	<i>n</i> -Octanol	0,01 mol/L HCl
PC-88A ( <b>4</b> )	○	○	○	○	○	0,52 %
CH <sub>3</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O)POOH ( <b>7</b> )	○	○	○	○	○	0,96 %
HDEHP ( <b>30</b> )	○	○	○	○	○	0,52 %
(PhO) <sub>2</sub> POOH ( <b>10</b> )	■	■	△	△	○	33,06 %

Erstens wird auf den Vergleich der Extraktionseigenschaften von Ligand **7** und PC-88A in Abbildung 14 eingegangen. Die Messdaten schwerer Lanthanide (Tm-Lu) liegen teilweise oberhalb des Detektionslimits (vgl. Abbildung 14a), was einen quantitativen Vergleich erschwert. Gegenüber leichten Lanthaniden (La-Nd) zeigt **7** eine stärkere Affinität als PC-88A. Die Verteilungsverhältnisse steigen mit zunehmender Ordnungszahl der Lanthanide flacher an als im Falle von PC-88A. Die Selektivität von **7** für direkt benachbarte Seltenerdpaare wird in Abbildung 14b der Selektivität von PC-88A gegenübergestellt. Dort zeigt sich, dass einige Seltenerdpaare wie Ce/La, Tb/Gd, Dy/Tb, Ho/Dy und Tm/Er von **7** teilweise deutlich geringer getrennt werden. Insgesamt weist **7** eine bessere Affinität gegenüber leichteren Lanthaniden, wobei die Selektivität benachbarter Seltener Erden bei PC-88A höher liegt.

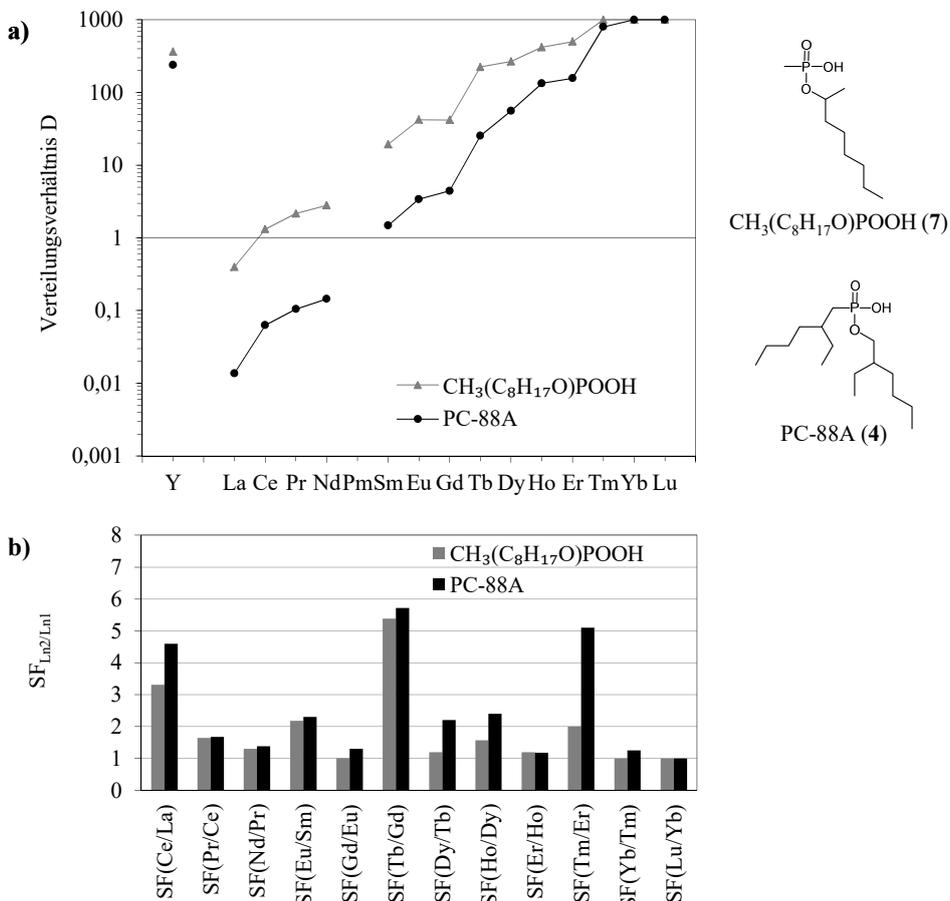


Abbildung 14. Ergebnisse nach der Extraktion mit CH<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)POOH (**7**) und dem industriellen Liganden PC88A (**4**); a) Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden; b) Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare.

Org. Phase: 0,1 mol/L Ligand in *n*-Dodecan  
 Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,05 mol/L HCl<sub>initial</sub>  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Zweitens wird die Diphenylphosphorsäure **10** mit dem literaturbekannten Liganden HDEHP verglichen. Die Ergebnisse mit **10** lassen in Abbildung 15a deutlich gesteigerte Verteilungsverhältnisse bei allen Seltenen Erden erkennen. Diese hohe Affinität von **10** würde eine Extraktion von Seltenen Erden aus wässrigen Medien noch höherer Säurestärke ermöglichen. Die Verteilungsverhältnisse schwerer Lanthanide (Dy-Lu) liegen oberhalb der Detektionsgrenze. Dieses hat zur Folge, dass die Verteilungsverhältnisse auf  $D=1000$  herabgesetzt wurden und entsprechend dieser Definition das Separationsvermögen schwerer Lanthanide für **10** bei  $SF=1$  liegt. Eine gesteigerte Separation von Lanthaniden mit **10** kann nur bei benachbarten Paaren wie Ce/La, Eu/Sm und Tb/Gd beobachtet werden (vgl. Abbildung 15b).

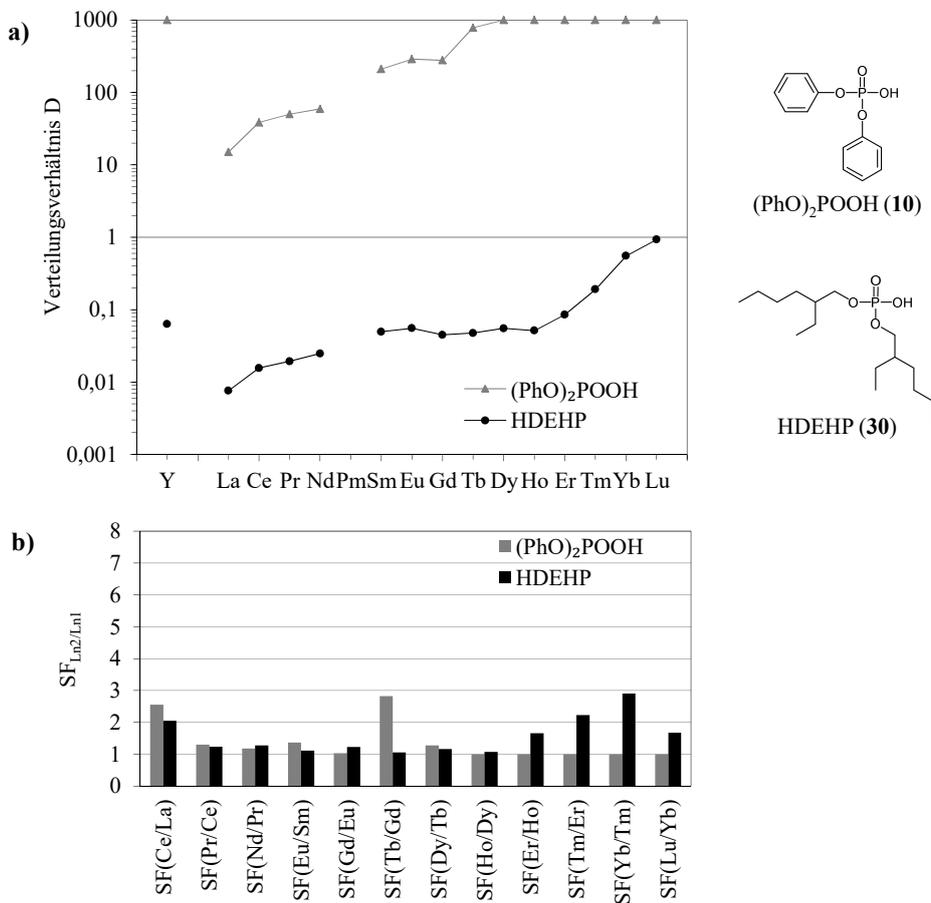


Abbildung 15. Ergebnisse nach der Extraktion mit (PhO)<sub>2</sub>POOH (**10**) und dem industriellen Liganden HDEHP (**30**); a) Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden; b) Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare.

Org. Phase: 0,1 mol/L Ligand in *n*-Octanol  
 Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,025 mol/L HCl<sub>initial</sub>  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

### 5.1.2 Phosphinsäuren

Im Folgenden werden drei aromatische Strukturisomere von dem literaturbekannten Liganden Cyanex 272 abgeleitet. Die Strukturformeln sind in Tabelle 11 dargestellt. Die aromatische Bisphenylphosphinsäure **11** konnte in Vorstudien nur sehr gering ( $<0,005$  mol/L) gelöst werden (vgl. Tabelle 12). Aus diesem Grund wurde mit **11** keine Seltenerdextraktion durchgeführt. Um die Löslichkeit zu erhöhen, wurden elektronenziehende Gruppen (z. B. Cl-, CH<sub>3</sub>-) am Phenylring von **11** angebracht. Die daraus resultierenden Liganden, die Bis(methylphenyl)phosphinsäure **19** und die Bis(chlorphenyl)phosphinsäure **21**, zeigen beide eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie z. B. Toluol. In Abbildung 16 sind die Ergebnisse nach der Extraktion mit (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH (**19**) und (ClPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) dargestellt. Erkennbar ist, dass bei bereits 0,05 mol/L Ligandenkonzentration beide Liganden eine starke Affinität gegenüber schwereren Lanthaniden aufweisen. Die Messwerte besonders von **19** zeigen zudem einen ausgeprägten Affinitätsunterschied zwischen leichten (z. B. La) und schweren Lanthaniden (z. B. Lu). Deutlich wird dieses durch eine Differenz von fünf Größenordnungen zwischen D<sub>La</sub> und D<sub>Lu</sub>. Somit ergibt sich für **19** ein Lu/La Abtrennfaktor von SF<sub>Lu/La</sub> > 100 000.

Tabelle 11. Strukturformeln literaturbekannter Phosphinsäure Cyanex 272 und ihrer aromatischen Strukturisomere Ligand **11**, Ligand **19** und Ligand **21**.

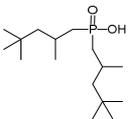
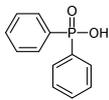
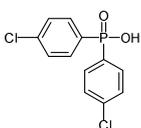
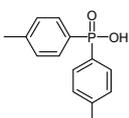
Literaturbekannter Ligand	Strukturisomere von Cyanex 272		
Cyanex 272 	Ph <sub>2</sub> POOH ( <b>11</b> ) 	(ClPh) <sub>2</sub> POOH ( <b>21</b> ) 	
	(CH <sub>3</sub> Ph) <sub>2</sub> POOH ( <b>19</b> ) 		

Tabelle 12. Löslichkeit von Phosphinsäure in organischen Lösungsmitteln und wässrigem Medium; ○ = löslich; Löslichkeit >0,1 mol/L; △ = bedingt löslich, Löslichkeit 0,01-0,09 mol/L; ■ = unlöslich, Löslichkeit <0,009 mol/L; [0,005]= Löslichkeitsgrenze.

Lösungsmittel=	<i>n</i> -Dodecan	<i>n</i> -Dodecan: <i>tert</i> -Butylbenzol (20:80)	<i>tert</i> -Butylbenzol	Toluol	<i>n</i> -Octanol	0,01 mol/L HCl
Ph <sub>2</sub> POOH ( <b>11</b> )	■	■	■	■	[0,005]	0,34 %
(CH <sub>3</sub> Ph) <sub>2</sub> POOH ( <b>19</b> )	■	■	○	○	△	0,16 %
(ClPh) <sub>2</sub> POOH ( <b>21</b> )	■	■	△	○	○	0,04 %

Der Vergleich von Ligand **21** mit **19** in Abbildung 16 zeigt, dass **21** eine stärkere Affinität gegenüber allen Seltenen Erden zeigt. Die Verteilungsverhältnisse schwerer Lanthanide (Tb-Lu) liegen nach der Extraktion mit **21** bei  $D_{Tb-Lu} > 1000$ . Ein Grund für diese stärkere Affinität des chloridsubstituierten Liganden **21** könnte die höhere Elektronegativität des Substituenten sein. Chlorid übt einen -I Effekt auf den Phenylring und auf die koordinierende POOH-Gruppe aus. Auf diese Weise wird dazu beigetragen, dass die Affinität des Liganden zum Seltenerdmetall zunimmt.<sup>[23,136]</sup> Ligand **21** ist im Vergleich zu **19** unter den gegebenen Extraktionsbedingungen gegenüber benachbarten Lanthanidenpaaren geringer selektiv. In Abbildung 16b zeigt **21** bei nahezu allen benachbarten Lanthanidenpaaren eine schlechtere Separation.

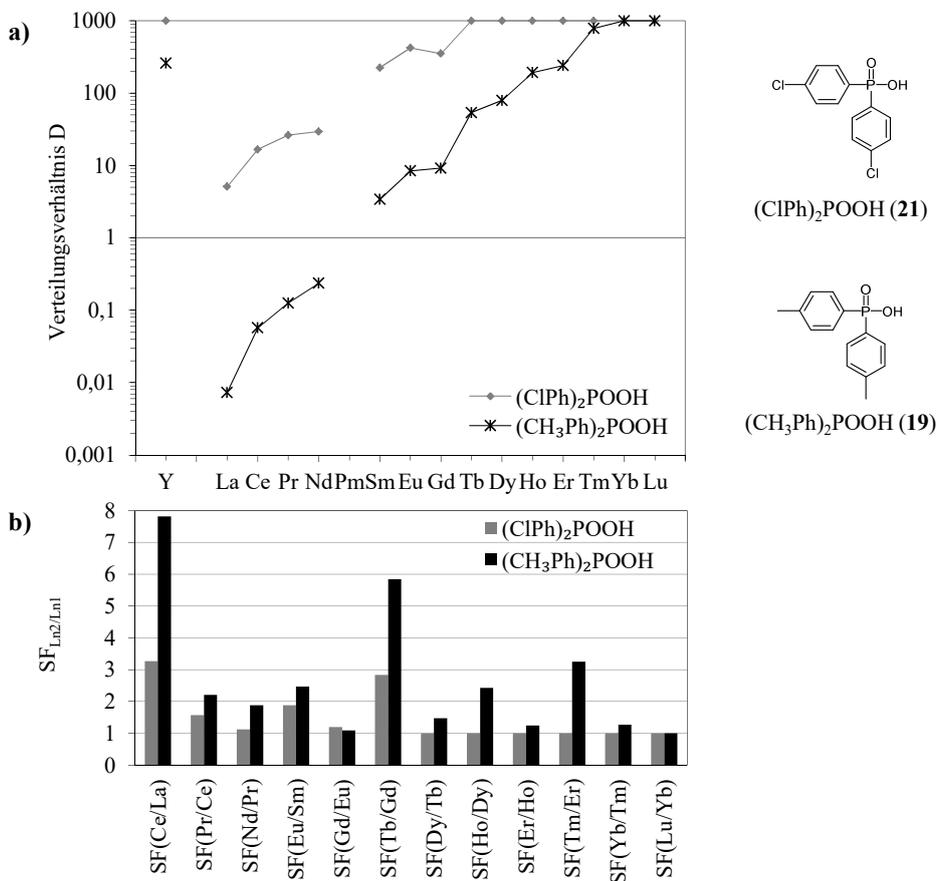


Abbildung 16. Ergebnisse nach der Extraktion mit  $(CH_3Ph)_2POOH$  (**19**) und  $(ClPh)_2POOH$  (**21**); a) Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden; b) Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare.

Org. Phase: 0,05 mol/L Ligand in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $SECl_3$  in 0,2 mol/L  $HCl_{initial}$   
 Extraktion: 60 min bei 22°C

**Studien zur Salzsäurekonzentration-Abhängigkeit von  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  (19) und  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (21)** – Die hohen Verteilungsverhältnisse, die mit **21** erzielt werden, können durch die Verwendung einer höher konzentrierten Salzsäure herabgesenkt werden. Dieses kann aus dem Extraktionsgleichgewicht für kationenaustauschende Liganden abgeleitet werden. Aus Gl. 17 geht hervor, dass die Erhöhung der Protonenstärke das Gleichgewicht zur Seite des unkomplexierten Metalls verlagert, was ein geringeres Verteilungsverhältnis zur Folge hat. Eine säureabhängige Extraktionsreihe mit **19** und **21** wird in Abbildung 17 dargestellt.

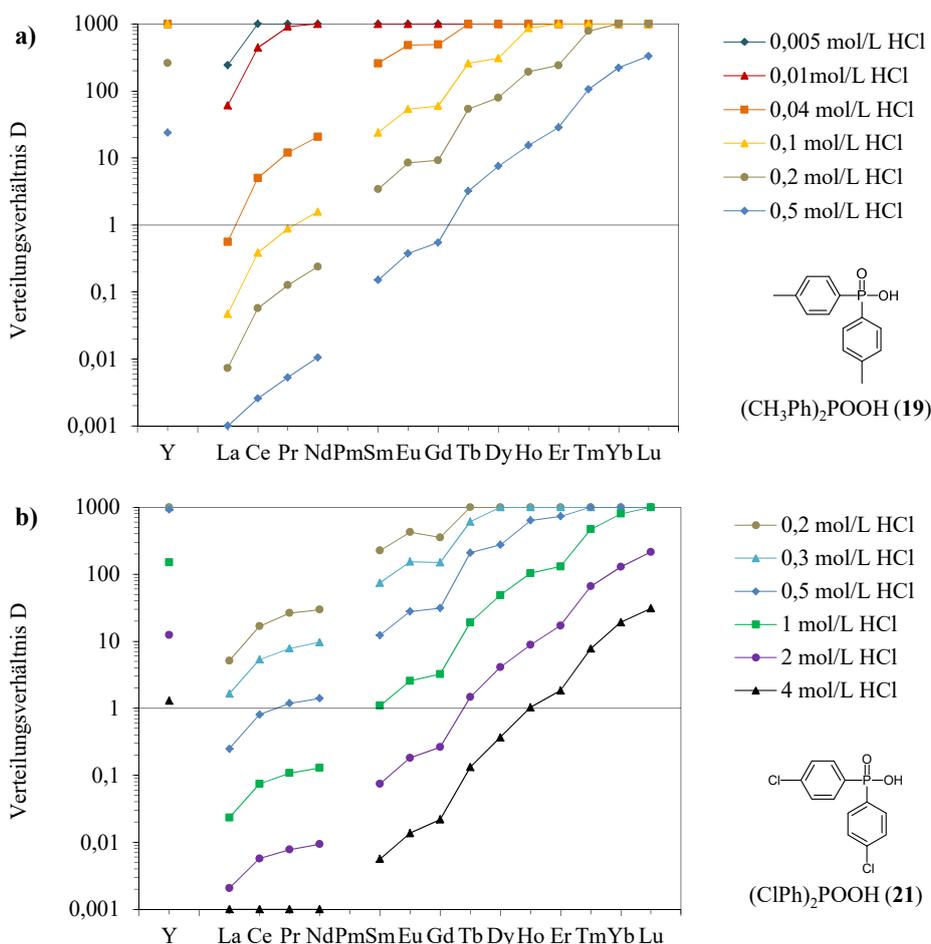
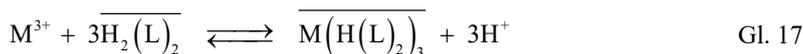


Abbildung 17. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit a) der methylsubstituierten Phosphinsäure  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  (19) und b) der chloresubstituierten Phosphinsäure  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (21) aus verschiedenen HCl Konzentrationen.

Org. Phase: 0,05 mol/L Ligand in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{SECl}_3$  in variierenden  $[\text{HCl}]_{\text{initial}}$   
 Extraktion: 60 min bei  $22^\circ\text{C}$

Insgesamt ist in Abbildung 17a und b erkennbar, dass mit steigender Salzsäurekonzentration die Verteilungsverhältnisse von allen Seltenen Erden herabgesetzt werden. Dieses geht mit dem Extraktionsgleichgewicht aus Gl. 17 konform. Zudem zeigt **21** wie erwartete auch aus höheren Säurestärken eine stärkere Affinität gegenüber Seltenen Erden. So könnte **21** aus Säurestärken bis 4 mol/L HCl zur Abtrennung schwerer Lanthanide (Er-Lu) eingesetzt werden. Zusätzlich wird deutlich, dass Y(III), welches einen annähernd gleichgroßen Ionenradius wie Ho(III) und Er(III) besitzt, Verteilungsverhältnisse in der Größenordnung von Holmium und Erbium erzielt.

**Vergleich des Separationsvermögens neuer mit literaturbekannter Liganden** – Das Separationsvermögen von  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  (**19**) bzw.  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (**21**) wird in Tabelle 13 mit industriellen Liganden wie PC-88A und HDEHP verglichen. Dort ist dargestellt, dass **21** und **19** leichte Elemente wie die benachbarten Lanthanide Ce/La, Pr/Ce, Nd/Pr und Eu/Sm besser als die literaturbekannten Liganden zu separieren vermögen. Beispielsweise zeigt **19** einen Ce/La Abtrennfaktor von  $\text{SF}_{\text{Ce/La}}=7,82$ , welcher deutlich oberhalb der Referenzwerte von HDEHP oder PC-88A liegt (vgl. z. B.  $\text{SF}_{\text{Ce/La, HDEHP}}=2,14$ ).<sup>[13]</sup> Ligand **21** zeigt zudem eine bessere Separation benachbarter schwerer Lanthanide wie Yb/Tm und Lu/Yb. Da **19** und **21** auch noch bei niedrigen pH-Werten eine gute Affinität zeigen, könnten Maßnahmen wie die Neutralisierung mit beispielsweise Natriumhydroxid, der Einsatz von geeigneten Pufferlösungen auf Basis von z. B. Sulfanilsäure<sup>[137]</sup> oder die vorherige Verseifung<sup>[138-140]</sup> des Liganden umgangen werden.

Tabelle 13. Abtrennfaktoren von benachbarten Lanthanidenpaaren ( $\text{SF}_{\text{Ln2/Ln1}}$ ) nach der Extraktion mit **19** und **21** und literaturbekannten Liganden HDEHP und PC-88A. **Fett** gedruckte Zahlen stehen für einen höheren SF-Wert.

	0,05 mol/L $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}^*$ aus 0,2 mol/L HCl	0,05 mol/L $(\text{ClPh})_2\text{POOH}^*$ aus 1 mol/L HCl	0,05 mol/L HDEHP** aus 0,1 mol/L HCl	0,2 mol/L PC-88A** aus 0,1 mol/L HCl
SF(Ce/La)	<b>7,82</b>	<b>3,19</b>	2,14	1,30
SF(Pr/Ce)	<b>2,20</b>	<b>1,45</b>	1,07	1,09
SF(Nd/Pr)	<b>1,88</b>	<b>1,20</b>	1,06	1,17
SF(Eu/Sm)	<b>2,48</b>	<b>2,35</b>	2,23	1,96
SF(Gd/Eu)	1,09	1,26	<b>1,69</b>	<b>1,46</b>
SF(Tb/Gd)	<b>5,85</b>	<b>5,93</b>	1,60	2,35
SF(Dy/Tb)	1,47	<b>2,55</b>	1,42	1,62
SF(Ho/Dy)	2,43	2,12	1,24	<b>2,58</b>
SF(Er/Ho)	1,25	1,26	<b>1,70</b>	1,25
SF(Tm/Er)	<b>3,26</b>	<b>3,59</b>	1,50	1,33
SF(Yb/Tm)	1,27	<b>1,71</b>	1,30	1,12
SF(Lu/Yb)	1,00	<b>1,25</b>	1,03	1,13

\* Verteilungsverhältnisse siehe Abbildung 17; \*\*Literaturwerte von Sato<sup>[13]</sup>

### 5.1.3 Extraktionsverhalten sauerstoff- und schwefelhaltiger Liganden

Wie bereits in den vorherigen Abschnitten beobachtet, zeigen sauerstoffhaltige Liganden wie Phosphorsäuren, Phosphonsäuren und Phosphinsäuren eine höhere Affinität gegenüber schwereren Lanthaniden. Die bevorzugte Extraktion von z. B. Tb-Lu ist auf deren geringeren Ionenradius zurückzuführen, der durch die Lanthanidenkontraktion hervorgerufen wird.<sup>[141]</sup> Ionen mit geringerem Radius sind nach dem HSAB Konzept nach Pearson<sup>[28]</sup> harte Lewis-Säuren, die bevorzugt mit harten Lewis-Donoren wie z. B. Sauerstoffatomen wechselwirken.

Werden die Sauerstoffatome (O) von Phosphorsäuren, Phosphonsäuren und Phosphinsäuren durch Schwefelatome (S) substituiert, werden abhängig von der Anzahl an Schwefelatomen Monothio- oder Dithioderivate dieser Liganden erhalten. Durch diese Substitution wird die Basizität (Weichheit) des Liganden erhöht, welche ein Maß für die Fähigkeit einer Base ist, bindende Elektronen abzugeben. Laut des HSAB Prinzips zeigen weiche Lewis-Basen eine bevorzugte Wechselwirkung zu weicheren Lewis-Säuren.<sup>[142,143]</sup> Somit wäre zu erwarten, dass beispielsweise die Dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) bevorzugt leichtere Lanthanide komplexiert. **25** zeigt unter den verwendeten Extraktionsbedingungen in Abbildung 18 keine Affinität weder zu leichten noch zu schweren Seltenen Erden (blaue Dreiecksymbole). Im unteren Bereich des Diagramms ist zu erkennen, dass die Extraktion mit **25** zu Verteilungsverhältnissen führt, die unterhalb des Detektionslimits von  $D < 0,001$  liegen. Dass **25** unter solchen Bedingungen zu keiner Extraktion führt, ist literaturbekannt.<sup>[96,144-146]</sup>

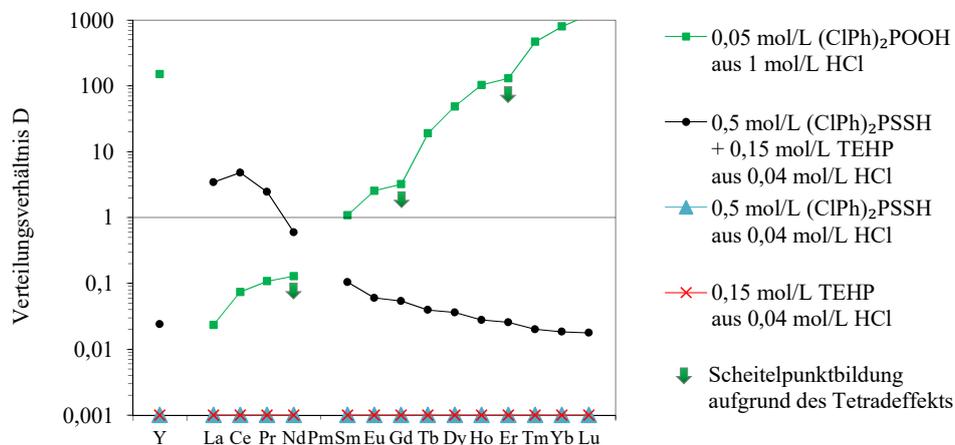


Abbildung 18. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit der sauerstoffhaltigen (CIPh)<sub>2</sub>POOH (**21**), der schwefelhaltigen (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**), dem Phosphat TEHP (**26**) und mit dem synergistischen Extraktionssystem aus (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**).

Org. Phase: Ligand (und TEHP) in Toluol  
 Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in HCl  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Die Kombination aus  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und dem Co-Extraktanden Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) (**26**) führt zur deutlichen Steigerung der Verteilungsverhältnisse im Vergleich zum freien Liganden **25** oder zum freien Co-Extraktanden. Dieses deutet darauf hin, dass TEHP einen synergistischen Einfluss auf die Extraktion mit  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  ausübt. Da zudem die Verteilungsverhältnisse nach der Extraktion mit  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  bei leichten Lanthaniden (La-Nd) deutlich höher liegen als bei schwereren Lanthaniden (Sm-Lu), kommt der basische Charakter der Dithiophosphinsäure erst durch einen harten Donor-Co-Extraktanden zur Ausprägung (vgl. Abbildung 18 schwarze Symbole).<sup>[147]</sup> In früheren Studien<sup>[96]</sup> und auch in Abschnitt 5.2.2 wird beobachtet, dass der Co-Extraktand TEHP aktiv an der Komplexbildung teilnimmt.

Beim Vergleich der Extraktionsergebnisse des  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  Systems mit dem Phosphinsäuresystem  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) in Abbildung 18 (grüne Symbole) kann eine Umkehr der Affinitäten gegenüber Lanthaniden beobachtet werden. Der sauerstoffhaltige Ligand **21** extrahiert besser die schwereren Lanthanide (Gd-Lu) und das synergistische System besser die leichteren Lanthanide (La-Nd). Diese Beobachtung lässt sich nicht auf den Einfluss des Ligandensubstituenten zurückführen, da beide Liganden **21** und **25** gleiche Chloridsubstituenten besitzen. Vielmehr bewirken die funktionellen Gruppen eine unterschiedliche Basizität der Liganden. Schwefel weist im Gegensatz zu Sauerstoff einen größeren Ionenradius auf, welcher – durch Einwirken des Co-Extraktanden – eine größere Orbitalüberlappung des Schwefels mit den weicheren Seltenerdorbitalen ermöglicht.

Im synergistischen System  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  unterscheidet sich der Abtrennfaktor des leichtesten Lanthanids Lanthan und des schwersten Lanthanids Lutetium um annähernd zwei Größenordnungen (vgl. Abbildung 18). Dieses führt zu einem La/Lu Abtrennfaktor von  $SF_{\text{La/Lu}}=194$ . Im Phosphinsäuresystem **21** – bedingt durch die ausgeprägte Affinität zu schweren Lanthaniden – entsteht eine deutlich höhere Selektivität, was zu einem Lu/La Abtrennfaktor von  $SF_{\text{Lu/La}}=43\,000$  führt. Somit kann  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) zur Gruppenseparation von mittelschweren und schwereren Lanthaniden eingesetzt werden. Wohingegen das synergistische System zur Separation von leichteren Lanthaniden eingesetzt werden kann.

In der bereits dargestellten Abbildung 18 lässt sich bei Phosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) erkennen, dass die Verteilungsverhältnisse zur Ausprägung einer Wellenform entlang der Lanthanidenreihe mit Scheitelpunkten bei Neodym, Gadolinium und Erbium führen. Diese Beobachtung ist typisch für sauerstoffhaltige phosphororganische Liganden und kann bei Phosphorsäuren, Phosphonsäuren, Phosphinsäuren als auch bei neutralen Extraktanden beobachtet

werden. Wie bereits in den theoretischen Grundlagen beschrieben, wird diese Beobachtung als Tetradeffekt<sup>[30]</sup> bezeichnet, da vier Bereiche mit jeweils vier (tetra) Elementen geformt werden. Der Tetradeffekt und die resultierende Scheitelpunktbildung wird in Abbildung 18 durch grüne Pfeile entlang der Phosphinsäureergebnisse verdeutlicht. Gedingt durch diesen Tetradeffekt ergibt sich für Lanthanidenpaare jeweils *vor* dem Scheitelpunkt ein relativ geringes Trennvermögen, wohingegen Lanthanidenpaare direkt *nach* dem Scheitelpunkt gut trennbar sind. Dieses wird im Säulendiagramm in Abbildung 19 verdeutlicht. Die grünen Säulen lassen erkennen, dass die Pärchen Pr/Nd, Eu/Gd und Ho/Er sehr gering (z. B.  $SF_{Pr/Nd}=1,20$ ) und die Pärchen La/Ce, Gd/Tb und Er/Tm vergleichsweise gut (z. B.  $SF_{Gd/Tb}=5,93$ ) getrennt werden. Die Auswirkung dieses systematischen Trennvermögens führt dazu, dass Lanthanidenpaare jeweils *vor* dem Scheitelpunkt im Phosphinsäuresystem einer präeterminierten Limitierung unterliegen.

Ein synergistisches Extraktionssystem aus  $(CIPh)_2PSSH/TEHP$  zeigt keine beobachtbare Ausprägung des Tetradeffekts. Da zudem bevorzugt leichtere Lanthanide extrahiert werden, erfährt speziell das Pr/Nd Pärchen hier eine besonders hohe Trennung ( $SF_{Pr/Nd}=4,12$ ) (vgl. Abbildung 19). In der Fachliteratur wurde bisher über keinen höheren Pr/Nd Abtrennfaktor berichtet, der bei annähernd so guten Extraktionseigenschaften beispielsweise nahe  $D=1$  liegt. Dieser Pr/Nd Abtrennfaktor stellt eine enorme Verbesserung gegenüber Literaturwerten von Sato<sup>[13]</sup> für  $SF_{Nd/Pr, HDEHP}=1,06$  und  $SF_{Nd/Pr, PC-88A}=1,17$  dar.

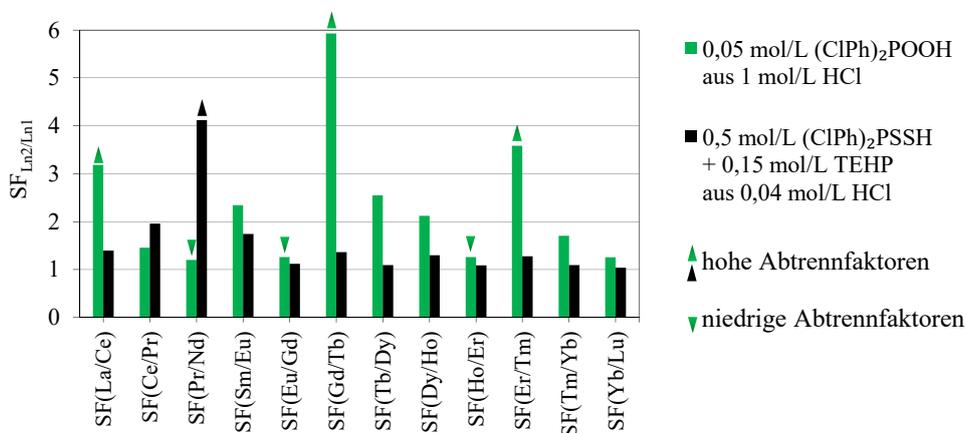


Abbildung 19. Abtrennfaktoren benachbarter Lanthaniden nach der Extraktion mit der sauerstoffhaltigen  $(CIPh)_2POOH$  (**21**) und mit dem synergistischen Extraktionssystem aus schwefelhaltigen  $(CIPh)_2PSSH$  (**25**) und TEHP (**26**).

Org. Phase: Ligand (und TEHP) in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $SECl_3$  in HCl  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

### 5.1.4 Variation der Dithiophosphinsäure

Wie bereits im vorherigen Abschnitt 5.1.3 dargestellt, zeigt das synergistische System bestehend aus einer Dithiophosphinsäure wie (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und einem Phosphat wie TEHP (**26**) eine ausgeprägt Affinität gegenüber leichteren Lanthaniden und hohe Trennung des Lanthanidenpaares Pr/Nd. Die bevorzugte Extraktion des leichteren Elements des Pr/Nd Pärchens führt zudem zu einem Alleinstellungsmerkmal, was in der Literatur in dieser Weise noch nicht beschrieben wurde. In den kommenden Abschnitten 5.1.4, 5.1.5 und 5.1.6 besteht der Fokus der Optimierungsstudien darin, diese Pr/Nd Trennung durch Variation der Dithiophosphinsäure, des Co-Extraktanden, des Liganden-Co-Extraktanden-Verhältnisses, des Lösungsmittels, der Metallionenkonzentration oder der Säurestärke noch weiter zu steigern.

Tabelle 14. Strukturformeln aromatischer Dithiophosphinsäuren.

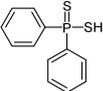
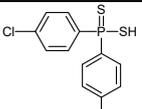
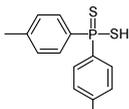
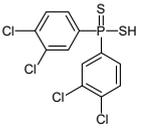
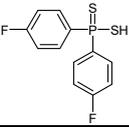
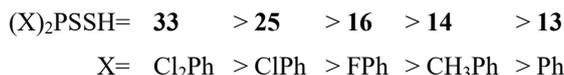
Dithiophosphinsäuren			
Ph <sub>2</sub> PSSH ( <b>13</b> )		(ClPh) <sub>2</sub> PSSH ( <b>25</b> )	
(CH <sub>3</sub> Ph) <sub>2</sub> PSSH ( <b>14</b> )		(Cl <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> PSSH ( <b>33</b> )	
(FPh) <sub>2</sub> PSSH ( <b>16</b> )			

Tabelle 15. Löslichkeit von aromatischen Dithiophosphinsäuren in organischen Lösungsmitteln und wässrigem Medium; ○ = löslich; Löslichkeit >0,1 mol/L; △ = bedingt löslich, Löslichkeit 0,01-0,09 mol/L; ■ = unlöslich, Löslichkeit <0,009 mol/L; n.b. = Löslichkeit nicht bestimmt.

Lösungsmittel=	<i>n</i> -Dodecan	<i>n</i> -Dodecan: <i>tert</i> -Butylbenzol (20:80)	<i>tert</i> -Butylbenzol	Toluol	<i>n</i> -Octanol	0,01 mol/L HCl
Ph <sub>2</sub> PSSH ( <b>13</b> )	■	○	○	○	△	2,06 %
(CH <sub>3</sub> Ph) <sub>2</sub> PSSH ( <b>14</b> )	■	○	○	○	○	n.b.
(FPh) <sub>2</sub> PSSH ( <b>16</b> )	■	○	○	○	○	2,33 %
(ClPh) <sub>2</sub> PSSH ( <b>25</b> )	■	○	○	○	○	0,31 %
(Cl <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> PSSH ( <b>33</b> )	n.b.	n.b.	n.b.	○	n.b.	n.b.

Im Folgenden kommen Dithiophosphinsäuren ((XPh)<sub>2</sub>PSSH) zum Einsatz, die aromatische Gruppen mit elektronenziehenden Substituten besitzen. Eine Übersicht der eingesetzten Liganden wurde in Tabelle 14 dargestellt. Alle fünf Dithiophosphinsäuren lassen sich in polaren Lösungsmitteln wie *tert*-Butylbenzol, Toluol oder *n*-Octanol lösen. Geringer löslich sind die Substanzen in unpolaren Medien wie *n*-Dodecan (vgl. Tabelle 15).

Die neuen Dithiophosphinsäuren (Ph)<sub>2</sub>PSSH (**13**), (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>PSSH (**14**), (FPh)<sub>2</sub>PSSH (**16**) und (Cl<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>PSSH (**33**) führen unter den verwendeten Extraktionsbedingungen ebenso wie die bereits dargestellte Dithiophosphinsäure (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) zu keiner Affinität gegenüber Seltenen Erden (vgl. Abbildung 20). Die Verteilungsverhältnisse aller Elemente liegen in Abbildung 20 nach der Extraktion mit **13**, **14**, **16**, **25** oder **33** unterhalb von D<0,001. Erst die Zugabe eines Co-Extraktanden wie beispielsweise TEHP zur Dithiophosphinsäure führt zur gesteigerten Affinität. Erkennbar ist in Abbildung 20 zudem, dass die Ergebnisse der synergistischen Extraktionssysteme zu ähnlichen Kurvenverläufen führen, welche lediglich vertikal verschoben sind. Das Liganden-Screening aus Abbildung 20 ermöglicht das Aufstellen einer Liganden-Rangfolge bezüglich des Extraktionsvermögens:



Die Diphenyldithiophosphinsäure **13**, welche keinen Substituten an der Phenylgruppe enthält, liefert die niedrigsten Verteilungsverhältnisse. Dahingegen zeigt (Cl<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>PSSH (**33**), die pro Phenylgruppe zwei Chlor-Substituenten enthält, eine bessere Affinität als die monosubstituierte (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**). Werden nur die beiden chloridsubstituierten Liganden **33** und **25** betrachtet, könnte angenommen werden, dass Substituenten, die eine höhere elektronenziehende Wirkung auf die funktionelle Gruppe ausüben, zu höheren Verteilungsverhältnissen führen. Nach dieser Überlegung müsste die Affinität der fluorsubstituierten (FPh)<sub>2</sub>PSSH (**16**) (Elektronegativität von Fluor EN<sub>F</sub>=4,17) höher als die Affinität der chloresubstituierten (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) (EN<sub>Cl</sub>=2,83) liegen. Abbildung 20 zeigt im Falle von **16** und **25** ein gegenteiliges Verhalten. Der Vergleich der Elektronegativität, der elektronenziehenden Wirkung des Substituten und der Affinität des Liganden lässt somit keine eindeutige Korrelation feststellen.

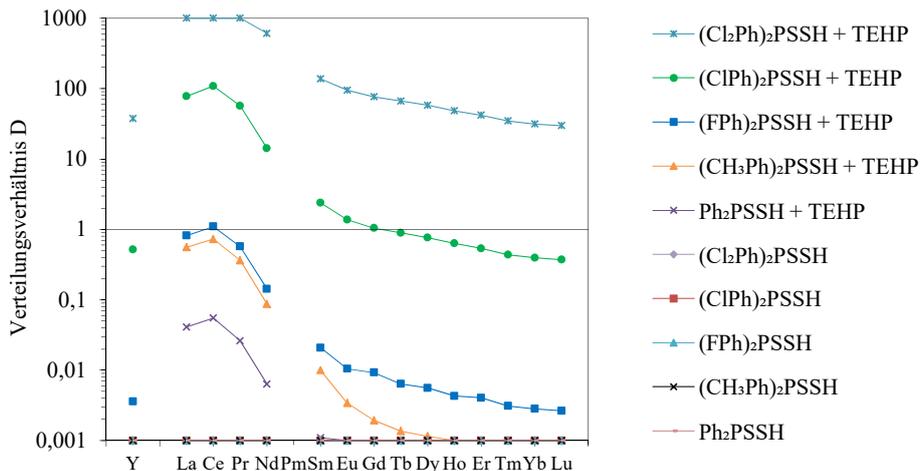


Abbildung 20. Verteilungsverhältnisse nach der Extraktion mit verschiedenen Dithiophosphinsäuren (DTPS) und Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) (26) als Co-Extraktand.

Org. Phase: 0,5 mol/L DTPS oder 0,5 mol/L DTPS + 0,15 mol/L TEHP (26) in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{SECl}_3$  in 0,01 mol/L  $\text{HCl}_{\text{initial}}$   
 Extraktion: 60 min bei 22°C

**Korrelation von Ligandenstruktur zu Extraktionseigenschaften** – Um eine Korrelation zwischen Ligandenstruktur und dessen Extraktionseigenschaften bestimmen zu können, betrachten Madic et al.<sup>[148]</sup> und Ionova et al.<sup>[146]</sup> einen anderen Lösungsweg. In ihren Studien werden mithilfe atomistischer Modelrechnungen Orbitalparameter von einer Vielzahl von Dithiophosphinsäuren unter anderem auch einiger hier untersuchter Liganden (13, 16, 25, 33) berechnet. Sie konnten beobachten, dass berechnete Mulliken-Ladungen an der PSS<sup>-</sup>-Gruppe der Dithiophosphinsäure eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Verteilungsverhältnissen liefern. Tabelle 16 zeigt, dass die Zunahme der positiven Ladung der PSS<sup>-</sup>-Gruppe (bzw. Abnahme der negativen PSS<sup>-</sup>-Ladung) mit den zunehmenden Verteilungsverhältnissen von beispielsweise Cer korrelieren. Auch bei allen anderen Elementen aus Abbildung 20 kann diese Übereinstimmung beobachtet werden. Erschwert wird dieser Zusammenhang zwischen Selektivität und Ligandenstruktur zudem durch die experimentell erzielten Abtrennfaktoren, die sich von Ligandenpaar zu Ligandenpaar unterscheiden. Somit kann eine Rangfolge bezüglich der Selektivität nur elementbezogen aufgestellt werden.

Tabelle 16. Berechnete Ladung der PSS<sup>-</sup>-Gruppen in der Einheit a.u. für ausgewählte Dithiophosphinsäuren im Vergleich zu den Verteilungsverhältnissen  $D_{\text{Ce}}$  am Beispiel von Cer.

	(Ph) <sub>2</sub> PSSH (13)	(FPh) <sub>2</sub> PSSH (16)	(ClPh) <sub>2</sub> PSSH (25)	(Cl <sub>2</sub> Ph) <sub>2</sub> PSSH (33)
<b>PSS<sup>-</sup>-Ladung*</b>	-0,534	-0,526	-0,507	-0,477
<b>D<sub>Ce</sub>**</b>	0,055	1,09	108	>1000

\* Literaturwerte<sup>[148]</sup>; \*\* experimentelle Verteilungsverhältnisse aus Abbildung 20

In Tabelle 17 sind die Abtrennfaktoren aller direkt benachbarter Elemente dargestellt, die sich aus den Verteilungsverhältnissen in Abbildung 20 ergeben. Bezüglich der Pr/Nd-Selektivität führt eine Rangfolge der Liganden zu: **14** > **13** > **25** > **16** > **33**. Wird die Selektivität von einem anderen Lanthanidenpaar betrachtet, ergibt sich eine andere Extraktionsmittelrangfolge (vgl. Tabelle 17). Mittelschwere und schwere Lanthanide (Sm-Lu) werden hingegen durch synergistische Systeme vernachlässigbar gering getrennt.

Tabelle 17. Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare nach der Extraktion mit (Ph)<sub>2</sub>PSSH (**13**), (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>PSSH (**14**), (FPh)<sub>2</sub>PSSH (**16**), (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) oder (Cl<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>PSSH (**33**) mit (TEHP) (**26**).

(X) <sub>2</sub> PSSH + TEHP ( <b>26</b> ):	X=Ph ( <b>13+26</b> )	X=CH <sub>3</sub> Ph ( <b>14+26</b> )	X=FPh ( <b>16+26</b> )	X=ClPh ( <b>25+26</b> )	X=Cl <sub>2</sub> Ph ( <b>33+26</b> )
SF(La/Ce)	1,34	1,31	1,34	1,40	1,00
SF(Ce/Pr)	1,99	2,00	1,92	1,90	1,00
SF(Pr/Nd)	4,13	4,15	4,00	4,02	1,64
SF(Sm/Eu)	1,10	2,93	1,99	1,74	1,45
SF(Eu/Gd)	1,00	1,62	1,14	1,32	1,24
SF(Gd/Tb)	1,00	1,54	1,45	1,17	1,15
SF(Tb/Dy)	1,00	1,19	1,14	1,17	1,14
SF(Dy/Ho)	1,00	1,15	1,30	1,20	1,20
SF(Ho/Er)	1,00	1,00	1,06	1,18	1,15
SF(Er/Tm)	1,00	1,00	1,31	1,23	1,21
SF(Tm/Yb)	1,00	1,00	1,10	1,10	1,11
SF(Yb/Lu)	1,00	1,00	1,07	1,07	1,05

### 5.1.5 Einfluss des Co-Extraktanden

Nachdem der Einfluss von verschiedenen Dithiophosphinsäuren untersucht wurde, wird folgend der Co-Extraktand bei gleichbleibender Dithiophosphinsäure variiert. Bevor mit der Untersuchung des synergistischen Einflusses anderer Co-Extraktanden begonnen wird, wird zunächst das Extraktionsverhalten dieser Co-Extraktanden bestimmt. Aus diesem Grund werden folgend insgesamt acht neutrale Extraktanden untersucht. Zu diesen neutralen Extraktanden zählen literaturbekannte Phosphate wie TEHP, THP, TBP und das Phosphinoxid TOPO sowie neue Extraktanden wie (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>POOCH<sub>3</sub> (**2**) und die Aromaten (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>POPh (**3**), OHPHPO(OEt)<sub>2</sub> (**17**) bzw. BuSPhPO(OEt)<sub>2</sub> (**18**) (vgl. Tabelle 18). Die Extraktanden **2**, **3**, **17**, **18** gehören zu den neutralen Phosphonaten und zeigen eine strukturelle Ähnlichkeit zu literaturbekannten aziden Liganden. Alle zu testenden neutralen Extraktanden zeigen eine gute Löslichkeit in unpolaren sowie in polaren Lösungsmitteln. In Abbildung 21 sind die Verteilungsverhältnisse nach der Extraktion mit diesen acht neutralen Extraktanden dargestellt.

Tabelle 18. Strukturformeln neutraler Extraktanden.

Neutrale Extraktanden			
$(C_8H_{17}O)_2POOCH_3$ ( <b>2</b> )		TEHP ( <b>26</b> )	
$(C_8H_{17}O)_2POPh$ ( <b>3</b> )		THP ( <b>27</b> )	
OHPHPO(OEt) <sub>2</sub> ( <b>17</b> )		TBP ( <b>28</b> )	
BuSPhPO(OEt) <sub>2</sub> ( <b>18</b> )		TOPO ( <b>29</b> )	

In Abbildung 21 ist erkennbar, dass bis auf **3**, **2** und **29** alle neutralen Extraktanden zu Verteilungsverhältnissen führen, die unterhalb des Detektionslimits liegen. Zudem erzielen diese drei Extraktanden (**3**, **2**, **29**) Verteilungsverhältnisse, die mit zunehmender Ordnungszahl der Lanthanide ansteigen. Die Extraktion von bevorzugt schwereren Lanthaniden ist auf den Sauerstoffanteil und die harten Donor-Eigenschaften dieser Extraktanden zurückzuführen.

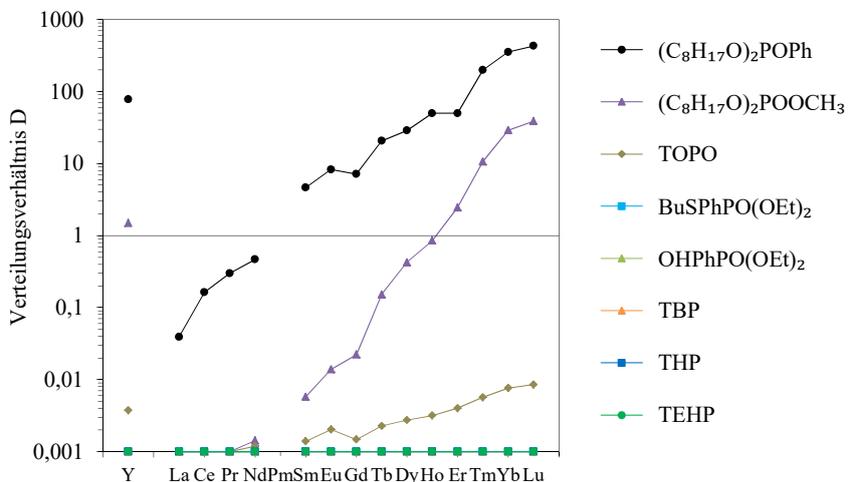


Abbildung 21. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit neutralen Extraktanden wie  $(C_8H_{17}O)_2POOCH_3$  (**2**),  $(C_8H_{17}O)_2POPh$  (**3**),  $OHPHPO(OEt)_2$  (**17**) bzw.  $BuSPhPO(OEt)_2$  (**18**), TEHP (**26**), THP (**27**), TBP (**28**) und TOPO (**29**).

Org. Phase: 0,15 mol/L Extraktand in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $SECl_3$  in 0,05 mol/L  $HCl_{initial}$   
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Der Einfluss verschiedener Co-Extraktanden auf die Extraktion mit Dithiophosphinsäuren wird im Folgenden studiert, indem diese acht neutralen Extraktanden einzeln mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) zur Seltenerdextraktion gebracht werden. Die Dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH wird in den folgenden synergistischen Studien als die Dithiophosphinsäure der Wahl eingesetzt, weil (CIPh)<sub>2</sub>PSSH generell hohe Verteilungsverhältnisse und einen guten Pr/Nd Abtrennfaktor zeigt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden folgend in Abbildung 22 und Abbildung 23 dargestellt, wobei die unterschiedlichen Farben den Einsatz unterschiedlicher Co-Extraktanden repräsentieren.

In Abbildung 22 lässt sich zunächst beobachten, dass alle verwendeten Co-Extraktanden zur Extraktionssteigerung führen. Co-Extraktand **3** führt in Abbildung 22 zu einem deutlichen Anstieg der Verteilungsverhältnisse schwererer Lanthanide (Tb-Lu) (vgl. schwarze Symbole). Dieses hängt damit zusammen, dass **3** bereits alleine ohne eine Dithiophosphinsäure zur Extraktion von bevorzugt schwereren Lanthaniden führt (vgl. dazu Abbildung 21). Co-Extraktand **18** erzielt trotz seiner Strukturähnlichkeit zu **17** höhere Verteilungsverhältnisse als dieser. Ein möglicher Grund dafür könnten sowohl sterische als auch elektronische Einflüsse sein, da **18** ein Thiobutylrest an der Position enthält, an der Extraktand **17** eine Hydroxygruppe aufweist. Der sauerstoffhaltige Ligand **2** ist bereits alleine zur Extraktion von bevorzugt schwereren Lanthaniden fähig. Dennoch führt die Extraktion mit **2** zusammen mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) zum Anstieg der Verteilungsverhältnisse in Bezug zur Extraktion mit dem freien Liganden **2**.

Hohe Verteilungsverhältnisse werden auch mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH und TOPO erzielt, welche teilweise oberhalb des Detektionslimits von D>1000 liegen (vgl. Abbildung 23). Die Extraktion mit Phosphaten wie TEHP, THP und TBP jeweils zusammen mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH führt zu ähnlichen Kurvenverläufen. Und nur TEHP, THP und TBP führen zu einem deutlich ausgeprägten Einfluss auf leichte Lanthanide (La-Nd) im Gegensatz zu schwereren Lanthaniden (Sm-Lu). Generell kann aus dieser Beobachtung angenommen werden, dass durch den Einsatz von Co-Extraktanden mit einer hohen Donor-Fähigkeit (Basizität) die Verteilungsverhältnisse erhöht werden können.

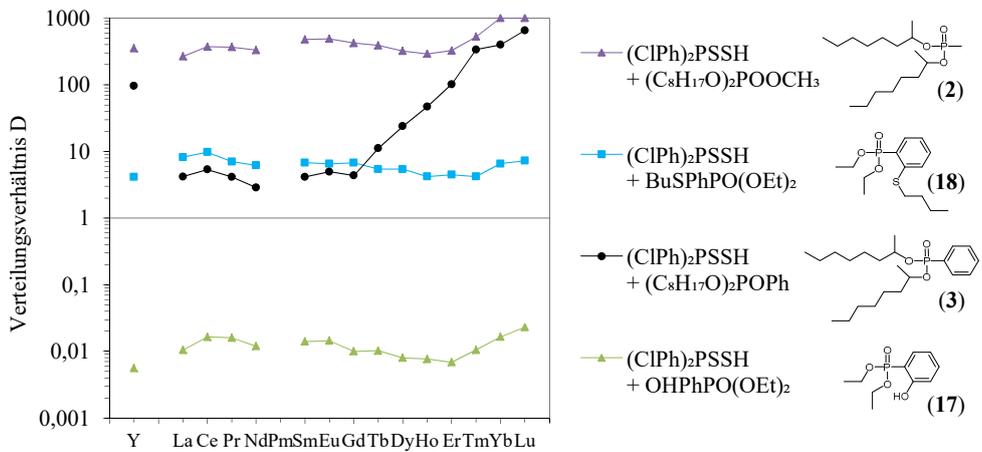


Abbildung 22. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>POOCH<sub>3</sub> (**2**), BuSPhPO(OEt)<sub>2</sub> (**18**), (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>POPh (**3**) bzw. OHPPhPO(OEt)<sub>2</sub> (**17**).

Org. Phase: 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) + 0,15 mol/L Co-Extraktand in Toluol

Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,05 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Extraktion: 60 min bei 22°C

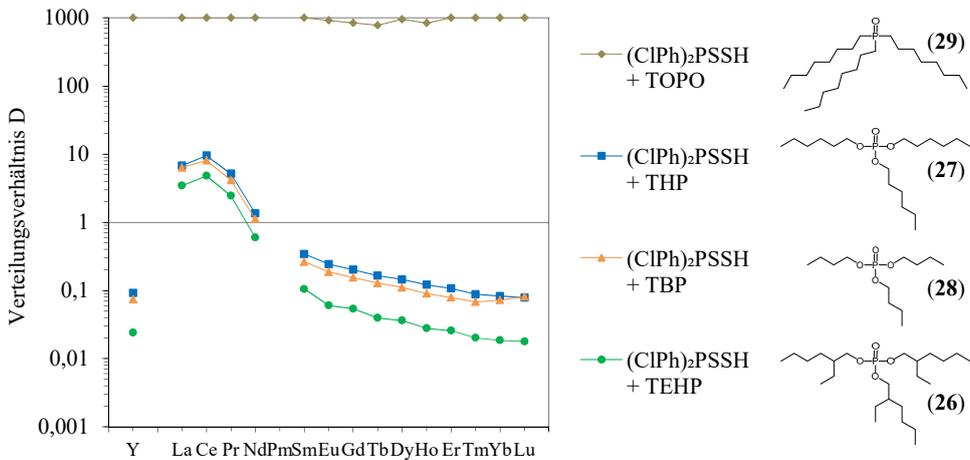


Abbildung 23. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**), THP (**27**), TBP (**28**) bzw. TOPO (**29**).

Org. Phase: 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) + 0,15 mol/L Co-Extraktand in Toluol

Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,05 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Extraktion: 60 min bei 22°C

**Quantitative Bestimmung des synergistischen Effekts** – Gemäß der Methode von Xu et al.<sup>[149]</sup> wird zur Analyse der Stärke des synergistischen Effekts der synergistische Koeffizient SC (engl. synergistic coefficient) in Gl. 18 eingeführt. Dabei steht  $D_{\text{mix}}$ ,  $D_{\text{DTPS}}$  und  $D_{\text{Syn}}$  für die Verteilungsverhältnisse von Seltene Erden, die entsprechend nach der Extraktion mit einem Gemisch aus Dithiophosphinsäure und neutralem Co-Extraktand ( $D_{\text{mix}}$ ), mit nur einer Dithiophosphinsäure ( $D_{\text{DTPS}}$ ) oder nur neutralem Extraktanden ( $D_{\text{Syn}}$ ) erhalten wurden. Der SC-Wert legt fest, ob ein synergistischer ( $SC > 1$ ) oder ein antagonistischer Effekt ( $SC < 1$ ) besteht.

$$SC = \frac{D_{\text{mix}}}{D_{\text{DTPS}} + D_{\text{Syn}}} \quad \text{Gl. 18}$$

Der synergistische Koeffizient (SC-Wert) wird mit Gl. 18 berechnet und in Tabelle 19 und Tabelle 20 dargestellt. Zur Berechnung werden alle Verteilungsverhältnisse aus Abbildung 21 und Abbildung 23, die unterhalb oder oberhalb des Detektionslimits liegen, als  $D=0,001$  bzw.  $D=1000$  festgelegt. Nach dieser Festlegung ergibt sich für SC ein maximaler Wert von 500 000. Nach Tabelle 19 und Tabelle 20 sind alle synergistischen Koeffizienten positiv, was auf einen synergistischen Einfluss bei allen Extraktionssystemen hindeutet. Ein hoher SC-Wert deutet auf einen starken synergistischen Einfluss hin.

In Tabelle 19 und Tabelle 20 werden zusätzlich Mittelwerte für leichte ( $SC_{\text{La-Nd}}$ ) und schwere ( $SC_{\text{Ho-Lu}}$ ) Lanthanide dargestellt. Mithilfe dieser durchschnittlichen SC-Werte von La(III), Ce(III), Pr(III) und Nd(III) und von Ho(III), Er(III), Tm(III) und Lu(III) lässt sich insgesamt erkennen, dass die verwendeten Co-Extraktanden einen stärkeren synergistischen Effekt auf die Extraktion von leichten Lanthaniden ausüben. Der Einfluss auf den Anstieg der Verteilungsverhältnisse leichterer Lanthanide folgt laut  $SC_{\text{La-Nd}}$  der Reihenfolge: TOPO > **2** > **18** > THP > TBP > TEHP > **17** > **3**. Schwerere Lanthanide werden von Co-Extraktand **2** deutlich geringer beeinflusst, so dass sich bei diesen Lanthaniden eine geringfügig andere Reihenfolge bei  $SC_{\text{Ho-Lu}}$  ergibt: TOPO > **18** > **2** > THP > TBP > TEHP > **17** > **3**. Synergist **3** zeigt niedrige SC-Werte, was darauf schließen lässt, dass **3** einen geringen synergistischen Effekt ausübt. Somit resultieren die hohen Verteilungsverhältnisse, die mit **25+3** erzielt werden, alleine durch die Metallkomplexierung durch **3**, was bereits vermutet wurde. Der Synergist TOPO (**29**), welcher eine gute Donor-Fähigkeit besitzt, zeigt den stärksten synergistischen Einfluss sowohl auf leichte als auch schwere Lanthanide. Dass TOPO einen starken synergistischen Effekt zeigt, ist bereits literaturbekannt.<sup>[150]</sup>

Tabelle 19. Berechnete synergistische Koeffizienten (SC-Werte) nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) und (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>POOCH<sub>3</sub> (2), BuSPhPO(OEt)<sub>2</sub> (18), (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>POPh (3) bzw. OHPPhPO(OEt)<sub>2</sub> (17).

Extraktionsmittel:	Synergistischer Koeffizient (SC)			
	25+2	25+18	25+3	25+17
Y	234	2 075	1	2,8
La	132 700	4 085	104	5,2
Ce	185 302	4 867	33	8,2
Pr	183 061	3 507	14	8,0
Nd	136 425	3 088	6	6,0
Sm	70 474	3 385	1	7,0
Eu	32 878	3 254	1	7,2
Gd	18 113	3 366	1	5,0
Tb	2 532	2 702	1	5,1
Dy	751	2 708	1	4,0
Ho	340	2 103	1	3,8
Er	132	2 239	2	3,4
Tm	49	2 100	2	5,2
Yb	34	3 261	2	8,2
Lu	26	3 625	2	11,5
SC <sub>La-Nd</sub>	<b>-160 000</b>	<b>3 887</b>	<b>39</b>	<b>6,8</b>
SC <sub>Ho-Lu</sub>	<b>116</b>	<b>2 666</b>	<b>2</b>	<b>6,4</b>

Tabelle 20. Berechnete synergistische Koeffizienten (SC-Werte) nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) und TOPO (29), TBP (28), THP (27) bzw. TEHP (26).

Extraktionsmittel:	Synergistischer Koeffizient (SC)			
	25+TOPO	25+TBP	25+THP	25+TEHP
Y	209 761	37	46	12
La	500 000	3 160	3 396	1 720
Ce	500 000	4 047	4 746	2 403
Pr	500 000	2 071	2 579	1 225
Nd	457 130	557	677	297
Sm	418 567	131	170	52
Eu	302 915	93	121	30
Gd	339 105	77	101	27
Tb	237 315	64	82	20
Dy	254 244	55	72	18
Ho	200 067	45	60	14
Er	198 674	39	54	13
Tm	149 363	34	44	10
Yb	115 533	36	41	9
Lu	104 720	40	39	9
SC <sub>La-Nd</sub>	<b>-500 000</b>	<b>2 459</b>	<b>2 850</b>	<b>1 411</b>
SC <sub>Ho-Lu</sub>	<b>153 672</b>	<b>39</b>	<b>48</b>	<b>11</b>

**Klassifizierung des synergistischen Einflusses von Co-Extraktanden** – Eine Klassifizierung des synergistischen Effektes in stark, mittel und schwach erfolgt ebenfalls mittels der durchschnittlichen  $SC_{La-Nd}$ - und  $SC_{Ho-Lu}$ -Werte. Alle Co-Extraktanden, die einen SC-Wert über 5 000 zeigen, haben einen starken Einfluss (vgl. Tabelle 21). Co-Extraktanden mit SC-Werten zwischen 500 bis 5 000 zeigen einen mittleren synergistischen Effekt und alle SC-Werte unter 500 führen zu geringen synergistischen Einflüssen. Die SC-Grenzwerte wurden aufgrund der vorliegenden Spannweite der erzielten SC-Werte im Rahmen dieser Arbeit festgelegt.

In Tabelle 21 lässt sich deutlich erkennen, dass eine größere Anzahl an Co-Extraktanden die Extraktion von leichten Lanthaniden stärker beeinflusst als die Extraktion von schweren Lanthaniden. Co-Extraktanden, die sowohl auf leichte als auch schwere Lanthanide einen gleichstarken Einfluss ausüben, sind gering selektiv. Dieses trifft auf Co-Extraktanden TOPO, **18**, **3** und **17** zu. Diese vier Co-Extraktanden können zwischen den einzelnen Lanthaniden kaum diskriminieren und zeigen einen synergistischen Einfluss in derselben Größenordnung für leichte und schwere Lanthanide.

Zur quantitativen Aussage bezüglich der Selektivität untersuchter synergistischer Systeme wird der Pr/Nd Abtrennfaktor herangezogen. Dazu wird der  $SF_{Pr/Nd}$  Wert aller acht Systeme in Abbildung 24 dargestellt. Wie bereits in früheren Studien<sup>[106,136,151]</sup> und auch an mehreren Stellen dieser Arbeit lässt sich erneut beobachten, dass hohe Verteilungsverhältnisse mit dem Verlust einer guten Selektivität einhergehen.

Tabelle 21. Klassifizierung der Co-Extraktanden bezüglich ihres synergistischen Effekts anhand des synergistischen Koeffizienten (SC) auf die Extraktion mit (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**).

SC*	Synergistischer Effekt	Leichte Lanthanide (La-Nd)	Schwere Lanthanide (Ho-Lu)
>5 000	starker Effekt	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> POOCH <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) TOPO ( <b>29</b> )	TOPO ( <b>29</b> )
500 - 5 000	mittlerer Effekt	BuSPhPO(OEt) <sub>2</sub> ( <b>18</b> ) THP ( <b>27</b> ) TBP ( <b>28</b> ) TEHP ( <b>26</b> )	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> POOCH <sub>3</sub> ( <b>2</b> ) BuSPhPO(OEt) <sub>2</sub> ( <b>18</b> )
<500	schwacher Effekt	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> POPh ( <b>3</b> ) OHPhPO(OEt) <sub>2</sub> ( <b>17</b> )	(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> O) <sub>2</sub> POPh ( <b>3</b> ) OHPhPO(OEt) <sub>2</sub> ( <b>17</b> ) TBP ( <b>28</b> ) THP ( <b>27</b> ) TEHP ( <b>26</b> )

\* Durchschnittliche SC-Werte leichter oder schwerer Lanthanide aus Tabelle 19 und Tabelle 20.

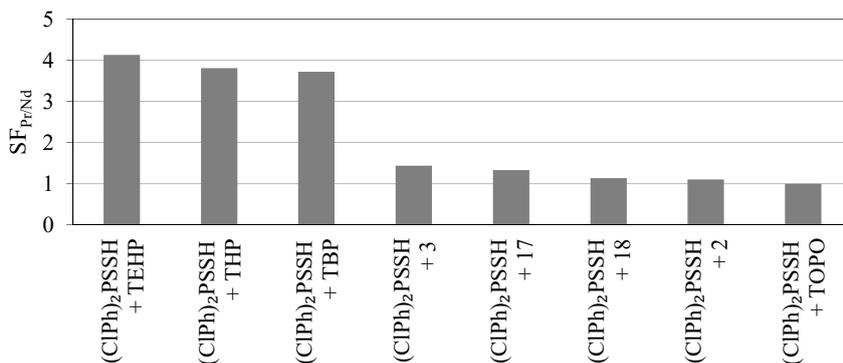


Abbildung 24. Abtrennfaktor  $SF_{Pr/Nd}$  des Lanthanidenpaares Pr/Nd nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) und TEHP (26), THP (27), TBP (28), (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>POPh (3), OHPHO(OEt)<sub>2</sub> (17), BuSPhPO(OEt)<sub>2</sub> (18), (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub>POOCH<sub>3</sub> (2) bzw. TOPO (29).

Org. Phase: 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) + 0,15 mol/L Synergist in Toluol

Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SEC<sub>3</sub> in 0,05 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Extraktion: 60 min bei 22°C

Die Extraktionssysteme mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH+TOPO oder mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH+2 erzielen zwar beide Verteilungsverhältnisse deutlich über  $D \gg 100$ , jedoch liegen die Pr/Nd Abtrennfaktoren bei lediglich  $SF_{Pr/Nd,(25+TOPO)}=1,00$  bzw.  $SF_{Pr/Nd,(25+2)}=1,11$ . Eine gute Separation wird durch Co-Extraktanden mit intermediären synergistischem Effekt erzielt, welches für die Phosphate TEHP, THP und TBP gegeben ist. Nur ein Phosphat erzielt als Co-Extraktand hohe Pr/Nd Abtrennfaktoren, die entsprechend bei  $SF_{Pr/Nd,(25+TEHP)}=4,13$ ,  $SF_{Pr/Nd,(25+THP)}=3,81$  bzw.  $SF_{Pr/Nd,(25+TBP)}=3,72$  liegen.

Bei einem Vergleich der Phosphate untereinander zeigt sich, dass mit zunehmender Kettenlänge der Reste die Selektivität zunimmt. Im Falle der Phosphate ist es also von Vorteil, den Alkylrest mit sterisch anspruchsvollen Gruppen zu modifizieren.<sup>[152]</sup> Das synergistische System aus (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) und TEHP (26) führt zu einem hohen Pr/Nd Abtrennfaktor bei zeitgleich Pr- und Nd-Verteilungsverhältnissen, die im prozessstauglichen Bereich von  $0,1 < D < 10$  liegen. Im folgenden Abschnitt werden weitere Faktoren (Liganden-Synergisten-Verhältnis, organisches Lösungsmittel, Metallionenkonzentration und Metallbeladung) variiert, die einen Einfluss auf den Pr/Nd Faktor zeigen könnten. Untersucht wird dabei, in wie weit der bereits hohe Pr/Nd Abtrennfaktor des (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP System noch weiter gesteigert werden könnte.

### 5.1.6 Untersuchungen des (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Extraktionssystems

Das vielversprechende Extraktionssystem aus Bis(4-chlorphenyl)dithiophosphinsäure ((CIPh)<sub>2</sub>PSSH) (**25**) und Tri(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) wurde bereits von Modolo et al. beschrieben und kommt unter anderem im LUCA Prozess zur Am/Cm Trennung zum Einsatz.<sup>[144]</sup> Aber nicht nur bei der Actinidentrennung, sondern auch bei der Intragruppentrennung von Lanthaniden zeigt der Ligand (CIPh)<sub>2</sub>PSSH) und der Synergist TEHP eine besonders hohe Selektivität besonders beim Pr/Nd Pärchen. Im Folgenden wird zunächst untersucht, ob Verteilungsverhältnisse oder der Pr/Nd Abtrennfaktor bei einem bestimmten Ligand-zu-Synergist Konzentrationsverhältnis noch weiter gesteigert werden könnte. Nach der Bestimmung einer optimalen Extraktionsmittelzusammensetzung werden im Anschluss Einflüsse organischer Lösungsmittel, Studien zur Beladung und zur Kinetik dargestellt. Untersuchungen zur Komplexstöchiometrie und Stabilität des (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Extraktionssystems erfolgen separat in Abschnitt 5.2 und Abschnitt 5.3.

#### 5.1.6.1 Optimierung des Ligand-Synergist Konzentrationsverhältnisses

In Abbildung 25 und Abbildung 26 wird bei gleichbleibender Liganden- bzw. Synergistenkonzentration jeweils die Konzentration des anderen Partners variiert. Die unterschiedlichen Farben in den beiden Abbildungen stehen für verschiedene Liganden-Synergisten-Konzentrationsverhältnisse. Die Extraktionsmittelzusammensetzung von 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH und 0,15 mol/L TEHP kommt in Abbildung 25 als auch Abbildung 26 vor und wird als schwarze Kreissymbole gekennzeichnet.

In beiden Abbildung 25 und Abbildung 26 ist erkennbar, dass mit Zunahme der Ligandenkonzentration aber auch mit Zunahme der Synergistenkonzentration die Extraktion für alle Seltenen Erden gesteigert werden kann. Anhand der rechts neben der Legende angegebenen Abtrennfaktoren für  $SF_{Pr/Nd}$  lässt sich erkennen, dass die Pr/Nd Selektivität mit *Abnahme* der Synergistenkonzentration jedoch mit *Zunahme* der Ligandenkonzentration gesteigert werden kann. Das führt dazu, dass bei 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH und gerade einmal 0,05 mol/L TEHP ein Abtrennfaktor von  $SF_{Pr/Nd}=4,20$  erreicht werden kann

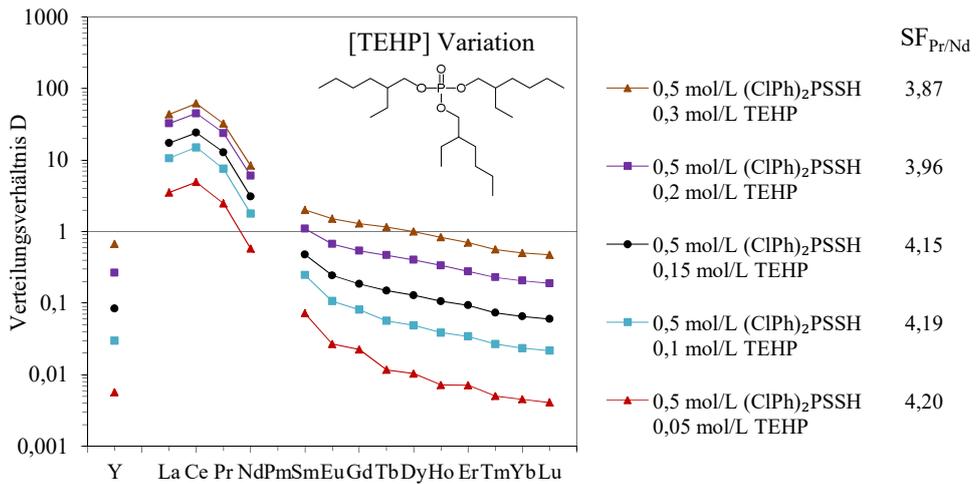


Abbildung 25. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP bei Variation der TEHP-Konzentration.

Org. Phase: 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) und 0,05-0,3 mol/L TEHP (26) in Toluol  
 Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,005 mol/L HCl<sub>initial</sub>  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

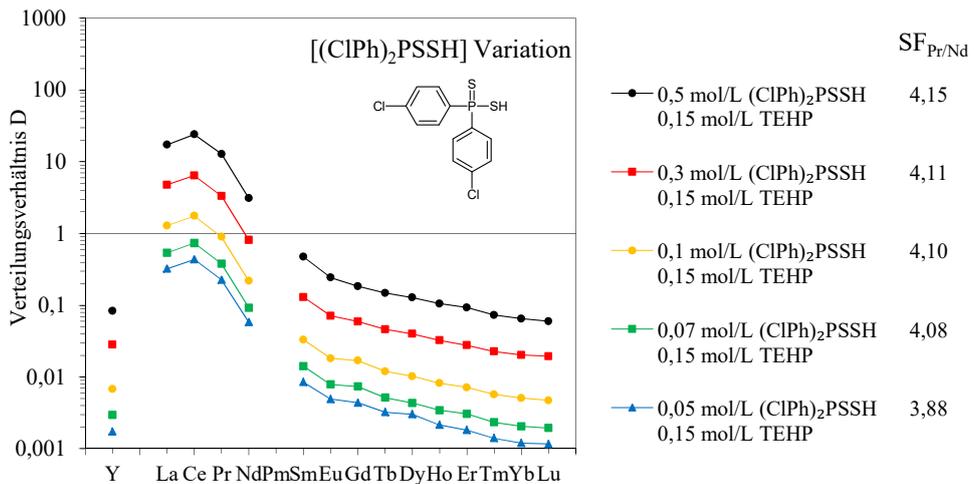


Abbildung 26. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP bei Variation der (CIPh)<sub>2</sub>PSSH-Konzentration.

Org. Phase: 0,05-0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) und 0,15 mol/L TEHP (26) in Toluol  
 Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,005 mol/L HCl<sub>initial</sub>  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Um die Auswirkung unterschiedlicher Liganden-Synergisten-Konzentrationsverhältnisse auf die Selektivität besser zu studieren, wurden in einer weiteren Extraktionsreihe die Liganden- und Synergistenkonzentration gegenläufig variiert. In zwölf Einzelextraktionen wurden die  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  Konzentration schrittweise von 0 mol/L auf 0,65 mol/L erhöht und die TEHP Konzentration entsprechend in gleichen Schritten gegenläufig von 0,65 mol/L nach 0 mol/L erniedrigt, wobei die Gesamtkonzentration immer bei 0,65 mol/L lag. Die genauen Konzentrationen der Einzelextraktionen sind in Tabelle 22 dargestellt. Nach der Seltenerdextraktion lassen sich die Verteilungsverhältnisse und Abtrennfaktoren gegen den Stoffmengenanteil (Molenbruch)  $X$  von  $[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]/[\text{TEHP}]$  auftragen. Der Molenbruch ist nach Gleichung Gl. 19 definiert.<sup>[131]</sup> Die verwendete Dithiophosphinsäure erreicht mit 0,65 mol/L ihre Löslichkeitsgrenze in Toluol was zu einer Begrenzung der Dithiophosphinsäure-Konzentration nach oben hin bedeutet.

Tabelle 22. Konzentrationen des Liganden  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und des Synergisten TEHP (**26**) bei verschiedenen Molenbrüchen  $X$  zur experimentellen Untersuchung der optimalen Ligand-Synergist Zusammensetzung.

$X_{(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,75	0,8	0,9	1
$(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ [mol/L]	0	0,07	0,13	0,19	0,26	0,325	0,39	0,46	0,49	0,52	0,58	0,65
TEHP [mol/L]	0,65	0,58	0,52	0,46	0,39	0,325	0,26	0,19	0,16	0,13	0,07	0

$$X_{ij} = \frac{c_i}{c_i + c_j} \quad \text{Gl. 19}$$

In der folgenden Abbildung 27 (a, b, und c) sind die Verteilungsverhältnisse aller Lanthanide logarithmisch gegen die Molenbrüche aufgetragen. Beobachtbar ist, dass die höchsten Verteilungsverhältnisse bei allen Elementen zwischen den Molenbrüchen von  $X=0,4$  bis  $X=0,6$  erreicht werden. Bei leichten Lanthaniden (La-Nd) in Abbildung 27a sind die höchsten Verteilungsverhältnisse sogar bei genau  $X=0,5$  erkennbar. Dieses deutet darauf hin, dass eine ausgeglichene Liganden- zu Synergistenkonzentration von näherungsweise 1:1 wie beispielsweise bei 0,325 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  und 0,325 mol/L TEHP zur stärksten Metallaffinität führt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Ergebnissen aus Abbildung 25 und Abbildung 26, da auch dort die Zunahme der Ligandenkonzentration bzw. der Synergistenkonzentration zur Erhöhung der Verteilungsverhältnisse geführt hat.

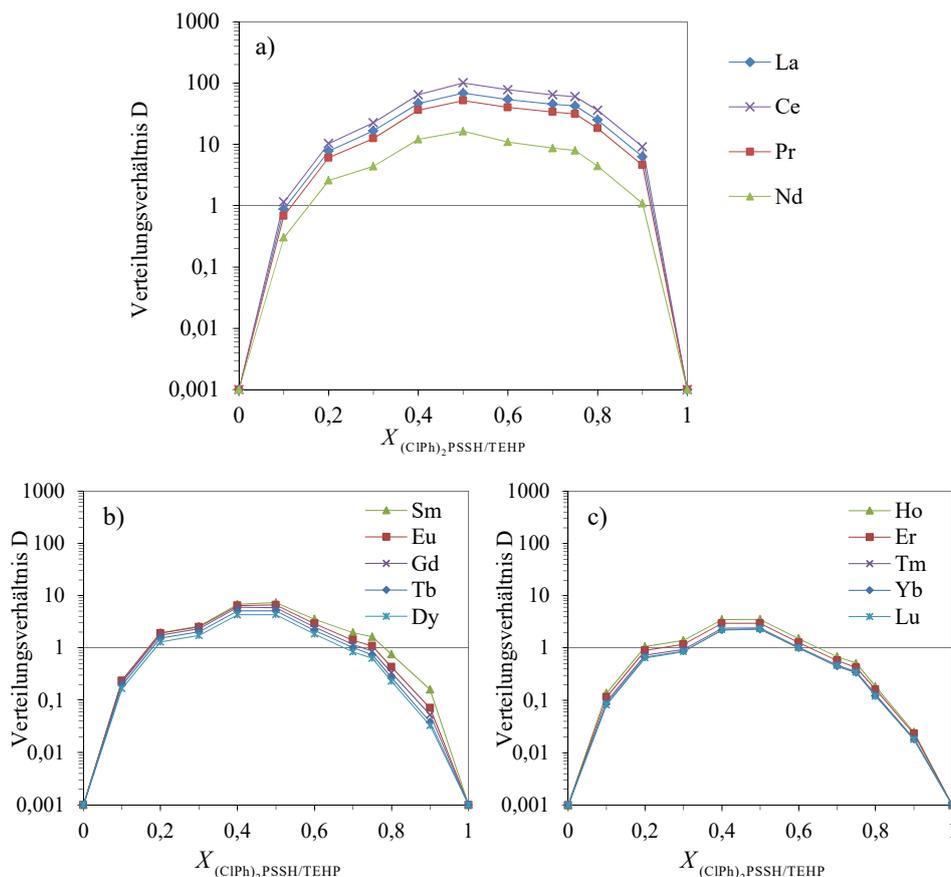


Abbildung 27. Verteilungsverhältnisse von Lanthaniden nach der Extraktion mit (C1Ph)<sub>2</sub>PSSH (25) und TEHP (26) bei verschiedenen Molenbrüchen; a) Verteilungsverhältnisse von Lanthan bis Neodym; b) Verteilungsverhältnisse von Samarium bis Dysprosium; c) Verteilungsverhältnisse von Holmium bis Lutetium.

Org. Phase: 0-0,65 mol/L (C1Ph)<sub>2</sub>PSSH (25) und 0,65-0 mol/L TEHP (26) in Toluol

Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,03 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Extraktion: 60 min bei 22°C

Wird statt dem Verteilungsverhältnis der Abtrennfaktor SF benachbarter Lanthanidenpaare gegen den Molenbruch aufgetragen, wird eine andere Korrelation erhalten. Folgende Abbildung 28 zeigt, dass die Abtrennfaktoren mit zunehmendem Anteil an Ligand (C1Ph)<sub>2</sub>PSSH teilweise deutlich ansteigen. Dieser Anstieg ist bei den Paaren Pr/Nd und Sm/Eu am deutlichsten ausgeprägt. Das Pr/Nd Paar erzielt mit 0,58 mol/L (C1Ph)<sub>2</sub>PSSH und 0,07 mol/L TEHP einen Abtrennfaktor von  $SF_{Pr/Nd}=4,21$ , welcher der höchste in dieser Arbeit erzielte Werte für die Pr/Nd Abtrennung ist. Somit ist feststellbar, dass die beste Separation nicht bei einem ausgeglichenen Konzentrationsverhältnis, sondern bei einem deutlichen Ligandüberschuss bei einem Ligand-zu-Synergist Verhältnis von 9:1 erreicht wird.

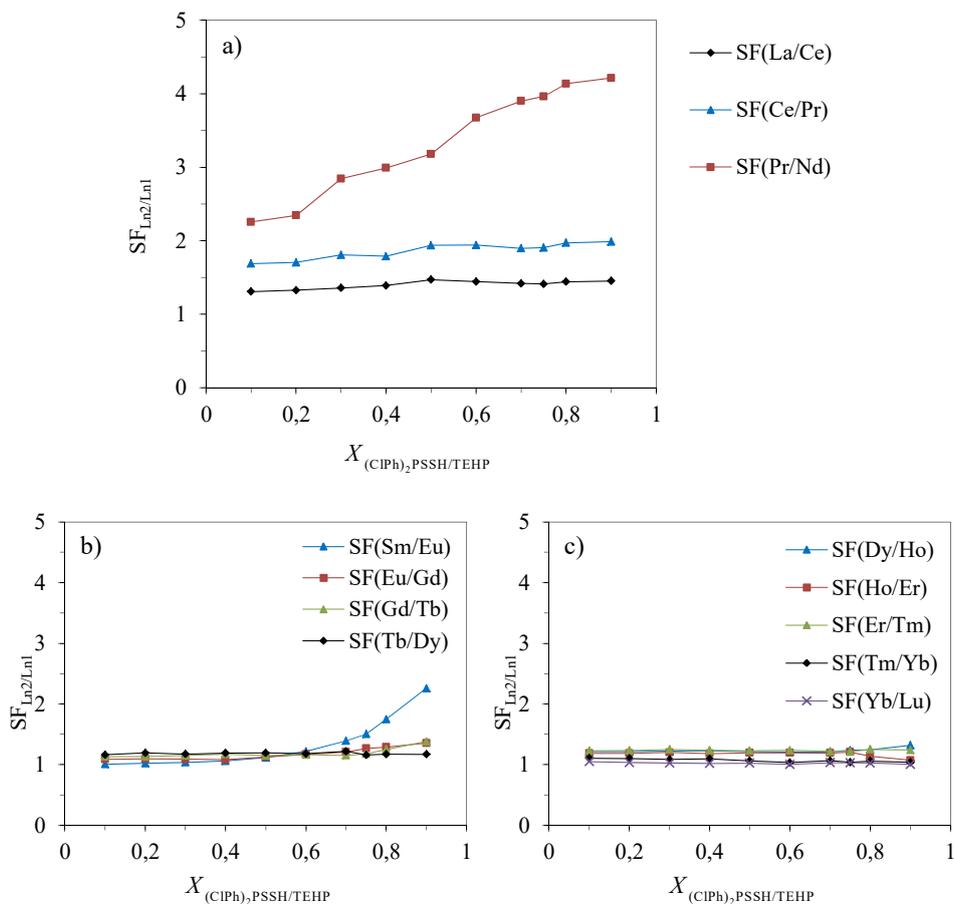


Abbildung 28. Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) und TEHP (26) bei verschiedenen Molenbrüchen; a) Abtrennfaktoren für SF<sub>La/Ce</sub>-SF<sub>Pr/Nd</sub>; b) Abtrennfaktoren für SF<sub>Sm/Eu</sub>-SF<sub>Tb/Dy</sub>; c) Abtrennfaktoren für SF<sub>Dy/Ho</sub>-SF<sub>Yb/Lu</sub>.

Org. Phase: 0-0,65 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) und 0,65-0 mol/L TEHP (26) in Toluol

Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,03 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Extraktion: 60 min bei 22°C

Bei der Wahl einer optimalen Liganden- und Synergistenkonzentration werden sowohl hohe Verteilungsverhältnisse, als auch eine gute Separation berücksichtigt. Einen guten Kompromiss liefert dabei der intermediäre Molenbruch von  $X=0,77$ , welcher einer vergleichsweise hohen Ligandenkonzentration von 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH und geringen Co-Extraktandkonzentration von 0,15 mol/L TEHP entspricht. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit vorzugsweis dieses Konzentrationsverhältnis verwendet.

### 5.1.6.2 Einflüsse des organischen Lösungsmittels

Dem organischen Lösungsmittel (engl. diluent) kommt eine wichtige Rolle bei der Metallkomplexierung zuteil. Die Polarität und die Permittivität des Lösungsmittels haben einen entscheidenden Einfluss auf eine gute Liganden- ggf. Synergistenlöslichkeit, auf den Dimerisierungsgrad des Liganden und auch auf die Stabilität des gebildeten metallorganischen Komplexes.<sup>[153-157]</sup> (Der Dimerisierungsgrad von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) in Toluol wird in Abschnitt 5.2.1 bestimmt.) In der Literatur werden zudem Lösungsmittel beschrieben, die sogar aktiv an der Komplexbildung teilnehmen und eine synergistische Wirkung zeigen, wie beispielsweise das Trifluormethylsulfonylbenzol (FS-13).<sup>[158]</sup>

Eine Auswahl von Lösungsmitteln wird folgend untersucht. Bei der Wahl von möglichen Lösungsmitteln wurden die Bedingungen in großtechnischen Flüssig-Flüssig Separationsprozessen berücksichtigt. In Großanlagen kommen vorzugsweise Lösungsmittel zum Einsatz, die eine geringe Dichte und geringe Viskosität haben und damit ein schnelles Absetzverhalten zeigen. Zudem sind eine geringe Wasserlöslichkeit und ein geringer Dampfdruck vorteilhaft, um einen möglichen Lösungsmittelverlust während des Extraktionsprozesses vorzubeugen. Anhand dieser Kriterien wurden drei Lösungsmittel ausgewählt, die vorgestellt werden.

Zur Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses wurde das Extraktionsmittel (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP in *n*-Dodecan, *tert*-Butylbenzol oder Toluol gelöst und so zur Seltenextraktion gebracht. Da sich die Dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH in reinem *n*-Dodecan nicht lösen lässt, wird (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP in einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Dodecan:*tert*-Butylbenzol mit einem maximalen unpolaren Anteil an 25 % *n*-Dodecan gelöst. Die Ergebnisse nach der Extraktion in drei weitere *n*-Dodecan/*tert*-Butylbenzol-Verhältnisse und in reines *tert*-Butylbenzol und reines Toluol werden in Abbildung 29 dargestellt. Dort lässt sich erkennen, dass das polare Lösungsmittel Toluol zu Verteilungsverhältnissen führt, die näherungsweise um eine Größenordnung tiefer liegen als das unpolare Lösungsmittelgemisch 20 % *n*-Dodecan und 80 % *tert*-Butylbenzol. Bedingt durch die schlechte Löslichkeit von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH, lassen sich die Verteilungsverhältnisse durch weiteren Zusatz von *n*-Dodecan nicht beliebig weit steigern, so dass die höchsten Verteilungsverhältnisse bei einem *n*-Dodecananteil von 20 % erzielt werden. Ein noch höherer Anteil von 25 % *n*-Dodecan kann anhand der vorliegenden Ergebnisse zu keiner Verbesserung der Extraktion führen. Dadurch, dass ein höherer Anteil an unpolaren Lösungsmitteln zur Erhöhung der Verteilungsverhältnisse beiträgt, stehen die Ergebnisse in Eingang mit anderen Studien.<sup>[146,153]</sup>

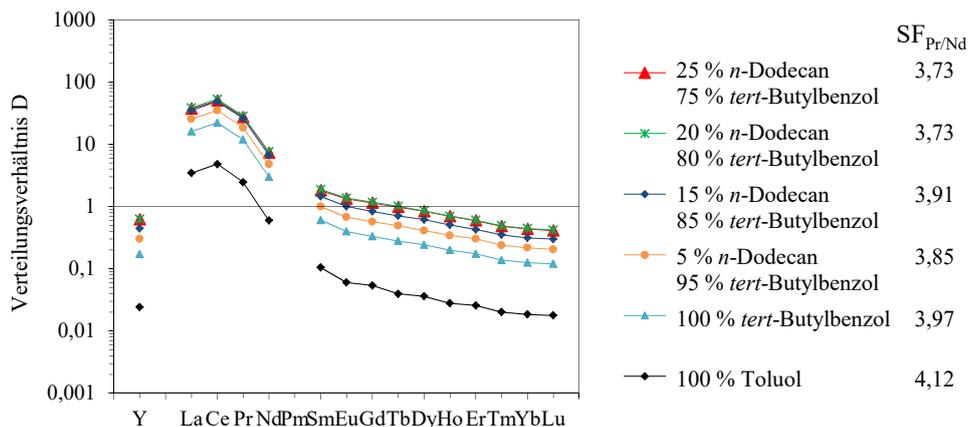


Abbildung 29. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit  $(CIPh)_2PSSH/TEHP$  in verschiedenen Lösungsmitteln (siehe Legende).

Org. Phase: 0,5 mol/L  $(CIPh)_2PSSH$  (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Lösungsmittel

Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $SECl_3$  in 0,04 mol/L  $HCl_{initial}$

Extraktion: 60 min bei 22°C

Die Extraktionsergebnisse liefern bezüglich der Separation erneut ein anderes Bild. Speziell das Pr/Nd Pärchen wird in polaren Lösungsmitteln besser getrennt, so dass der Abtrennfaktor in Toluol bei  $SF_{Pr/Nd}=4,12$  liegt (vgl. Abbildung 29). Aufgrund des hohen Abtrennfaktors in Toluol, wird in dieser Arbeit vorzugsweise Toluol als organisches Lösungsmittels zur Selten-erdxtraktion eingesetzt.

### 5.1.6.3 Beladungskapazität des Extraktionsmittels

Alle Optimierungsstudien dieses Kapitels 5.1 wurden bis jetzt mit geringen Metallkonzentrationen von  $1,5 \cdot 10^{-3}$  mol/L (15 SE-Elemente à  $10^{-4}$  mol/L) durchgeführt. Niedrige Metallkonzentrationen wurden eingesetzt, um mögliche nachteilige Beladungseffekte zu umgehen. Da industrielle Prozesse Metallkonzentrationen von bis zu mehreren 10 g/L ( $>0,07$  mol/L) verwenden, wird im Folgenden untersucht, wie hoch die maximale Neodym-Sättigungskonzentration (engl. limited organic concentration, LOC) des  $(CIPh)_2PSSH/TEHP$  Extraktionsmittels ist.

In Abbildung 30 ist die Beladung des  $(CIPh)_2PSSH/TEHP$  Extraktionsmittels mit Neodym aus zwei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen dargestellt. Dort wird die Neodymkonzentration, welche nach der Extraktion in der organischen Phase herrscht, gegen die Neodymausgangskonzentration in der wässrigen Phase sowohl in der Einheit g/L als auch in der Einheit mol/L aufgetragen. Da  $(CIPh)_2PSSH$  zur kationenaustauschenden Ligandenklasse zählt, hängt die Metallextraktion stark von der vorliegenden Säurestärke ab. Wie erwartet wird eine höhere

Beladungskapazität von 3,7 g/L  $\text{Nd}^{3+}$  (0,026 mol/L  $\text{Nd}^{3+}$ ) bei niedrigerer Säurekonzentration (0,01 mol/L HCl) erreicht. Die theoretisch erreichbare Beladungskapazität bei einer  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ -Konzentration von 0,05 mol/L liegt bei 0,167 mol/L  $\text{Nd}^{3+}$  – wenn angenommen wird, dass pro Metallion drei Liganden zur Komplexbildung benötigt werden (0,5 mol/L/3=0,167 mol/L). Da die Ergebnisse in Abbildung 30 eine Beladungskapazität bei maximal 0,026 mol/L  $\text{Nd}^{3+}$  aus 0,01 mol/L HCl aufzeigen, liegt die ermittelte Beladung noch deutlich unterhalb der theoretisch möglichen. Hier liegt das Ligand-zu-Metallionen Verhältnis bei annähernd (0,5/0,026=)19 zu 1. Weiter unten wird untersucht, inwieweit das Extraktionsmittel  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  mit  $\text{Nd}^{3+}$  aus deutlich verdünnter Salzsäure beladen werden kann.

Bei Beladung der organischen Phase kann unter bestimmten Umständen auch aus einem salzsäuren Medium eine Dreiphasenbildung eintreten, welche vermieden werden sollte. Aus den Ergebnissen der Beladungsstudie in Abbildung 30 lässt sich erkennen, dass unter den angegebenen Extraktionsbedingungen eine Dreiphasenbildung ausbleibt. Eine Dreiphasenbildung wäre aufgetreten, wenn bei Überschreitung einer bestimmten  $\text{Nd}^{3+}$ -Eingangskonzentration die Beladungskurve steil abgefallen wäre. Das polare Lösungsmittel Toluol oder der langkettige Synergist TEHP könnten das Extraktionsmittel dahingehend modifiziert haben, dass die Dreiphasenbildung verhindert wurde.<sup>[152,159]</sup>

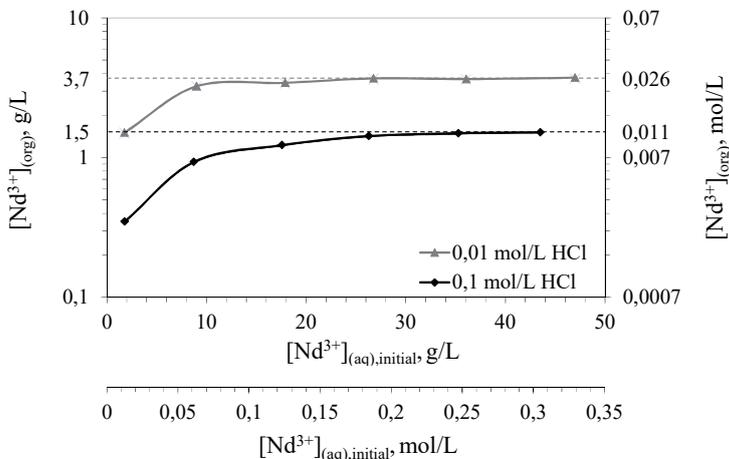


Abbildung 30. Beladung des Extraktionsmittels  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  mit Neodym ( $\text{Nd}^{3+}$ ) aus 0,01 mol/L HCl und 0,1 mol/L HCl.

Org. Phase: 0,5 mol/L  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol  
 Aq. Phase: variable  $[\text{NdCl}_3]$  in 0,01 mol/L  $\text{HCl}_{\text{initial}}$  oder 0,1 mol/L  $\text{HCl}_{\text{initial}}$   
 Extraktion: 60 min bei 22°C

In früheren Studien<sup>[160]</sup> wurde beobachtet, dass die Extraktion einer höheren Gesamt-Metallkonzentration zur Änderung von Verteilungsverhältnissen führen kann. Diese Änderung kann entweder zur Veränderung des jeweiligen Verteilungsverhältnisses führen, welche sich unter Umständen vorteilhaft auf den Abtrennfaktor auswirken kann. Eine weitere Untersuchung, bei der das Extraktionsmittel zusätzlich mit Praseodym beladen wird, gibt Auskunft darüber, welchen Einfluss eine höhere Metallbeladung auf den Pr/Nd Abtrennfaktor zeigt. Aus diesem Grund werden in Abbildung 31 die Verteilungsverhältnisse von  $\text{Pr}^{3+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  (linke Ordinate) und der daraus resultierende Abtrennfaktor  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}}$  (rechte Ordinate) gegen die Eingangsmetallkonzentration aufgetragen. Deutlich erkennbar setzt eine höhere Metallbeladung die Verteilungsverhältnisse von beiden Metallen herab. Begründen lässt sich dieses durch die steigende Ausgangskonzentration  $[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{aq}),\text{initial}}$  bei begrenzter Beladungskapazität. Dennoch liegen die Verteilungsverhältnisse auch bei einer Metallbeladungen von 27 g/L (0,09 mol/L  $\text{Pr}^{3+}$  und 0,09 mol/L  $\text{Nd}^{3+}$ ) bei  $D_{\text{Pr}}=2,4$  und bei  $D_{\text{Nd}}=0,8$  und somit noch immer im prozesstauglichen Bereich. Der Abtrennfaktor bleibt bis zu einer Beladung von mindestens 2,8 g/L (0,02 mol/L) konstant hoch bei  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}} > 4$  und fällt danach ab. Auch wenn eine höhere initiale Metallkonzentration zur Herabsetzung von Verteilungsverhältnissen und Abtrennfaktoren führt, kann durch eine höhere Beladung ein Einfluss von Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukten im Extraktionsmittel umgangen werden (vgl. dazu Abschnitt 5.3.6).<sup>[161]</sup>

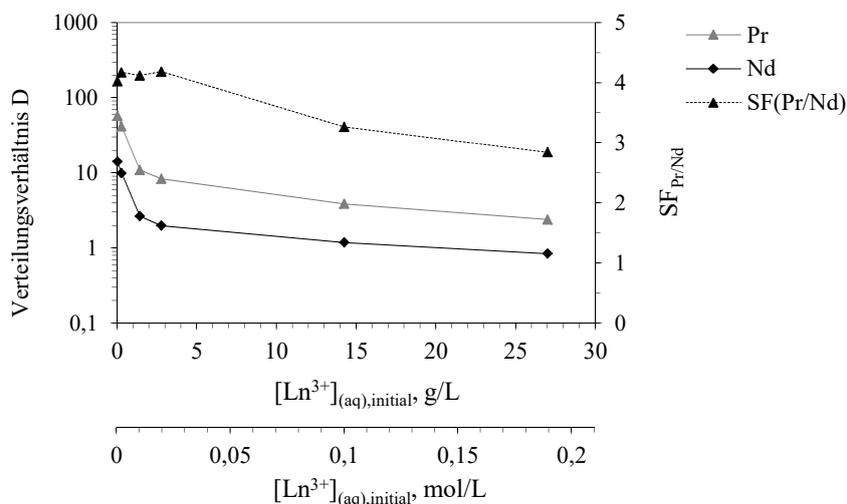


Abbildung 31. Verteilungsverhältnisse  $D$  (linke Ordinate) von Praseodym und Neodym und dazugehöriger Abtrennfaktor  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}}$  (rechte Ordinate) nach der Extraktion mit  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ .  $[\text{Ln}^{3+}]_{(\text{aq}),\text{initial}}$  ist die Summe der  $\text{Pr}^{3+}$ - und  $\text{Nd}^{3+}$ -Konzentration in der wässrigen Phase vor der Extraktion.

Org. Phase: 0,5 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und 0,15 mol/L  $\text{TEHP}$  (**26**) in Toluol

Aq. Phase: variable  $[\text{LnCl}_3]$  in 0,1 mol/L  $\text{HCl}_{\text{initial}}$

Extraktion: 60 min bei 22°C

Ob die Beladungskapazität des (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Extraktionsmittels ausreichend hoch ist, um Lösungen mit hohen Metallgehalten zu bewältigen, welche für einen großtechnischen Einsatz notwendig wären, wird im Folgenden untersucht. Um eine bessere Einschätzung darüber geben zu können, wird die Beladungskapazität von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP mit der Beladungskapazität eines industriell eingesetzten Liganden wie PC-88A verglichen. Dazu wurden in einer Vorstudie mit PC-88A die gleichen Beladungsstudien wie mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP durchgeführt und die Ergebnisse dieser beiden Studien werden in Tabelle 23 gegenübergestellt. Beim Vergleich lässt sich erkennen, dass die Beladungskapazität des synergistischen Extraktionssystems unter den angegebenen Extraktionsbedingungen näherungsweise 15-30 % niedriger liegt als die Beladungskapazität von PC-88A.

In Tabelle 23 wird auch das Beladungsverhältnis (engl. loading ratio) von Ligandenkonzentration [LH] zu Metallionenkonzentration [Nd<sup>3+</sup>] angegeben. Generell weist ein niedrigeres [LH]/[Nd<sup>3+</sup>]<sub>org</sub> Verhältnis auf eine höhere Beladung hin. Das Beladungsverhältnis dient in anderen Studien<sup>[162-164]</sup> dazu, Auskunft über die Komplexzusammensetzung zu erhalten.

Wird davon ausgegangen, dass pro Metallion drei Liganden zur Komplexierung benötigt werden (für PC-88A siehe Sato<sup>[13]</sup> und für (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP siehe Abschnitt 5.2.2), würde das einem minimalen Verhältnis von [LH]/[Nd<sup>3+</sup>]<sub>org</sub>=3 entsprechen. Das bedeutet, dass die maximale Beladungskapazität des Extraktionsmittels bei einem 1:3 Metall:Ligand Verhältnis einem Drittel der Ligandenkonzentration entspräche. Da die in Tabelle 23 angegebenen [LH]/[Nd<sup>3+</sup>]<sub>org</sub>-Verhältnisse nicht bei 3 liegen, kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der relativ hohen Säurekonzentration trotz eines Metallüberschusses in der wässrigen Phase noch Liganden in unkomplexiertem Zustand vorliegen.

Tabelle 23. Maximale Beladungskapazitäten in g/L und mol/L und Beladungsverhältnisse [LH]/[Nd<sup>3+</sup>]<sub>org</sub> des Liganden (LH=(CIPh)<sub>2</sub>PSSH bzw. PC-88A) und Neodym aus 0,01 mol/L HCl und 0,1 mol/ HCl.

	Nd <sup>3+</sup> Beladung 0,01 mol/L HCl			Nd <sup>3+</sup> Beladung 0,1 mol/L HCl		
	Kapazität		[LH]/[Nd <sup>3+</sup> ] <sub>org</sub>	Kapazität		[LH]/[Nd <sup>3+</sup> ] <sub>org</sub>
	[g/L]	[mol/L]		[g/L]	[mol/L]	
0,5 mol/L (CIPh) <sub>2</sub> PSSH und 0,15 mol/L TEHP in Toluol	3,7*	0,026*	19	1,5*	0,011*	45
0,5 mol/L PC-88A in <i>n</i> -Dodecan	4,4	0,031	16	2,1	0,014	36

\*siehe Abbildung 30.

Durch schrittweise Erhöhung des pH-Wertes mittels Zugabe von Natriumhydroxid wird das Beladungsverhältnis für das  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  Extraktionssystem herabgesetzt. In Abbildung 32 wird das  $[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]/[\text{Nd}^{3+}]_{\text{org}}$  Konzentrationsverhältnis gegen den pH-Wert im Extraktionsgleichgewicht aufgetragen. Dort lässt sich erkennen, dass ab einem  $\text{pH}_{\text{eq}} > 2$  ein konstanter Verhältnisbereich von annähernd  $6 \pm 1$  erreicht wird. Daraus könnte geschlossen werden, dass in einem Bereich von  $\text{pH}_{\text{eq}} 2$  bis  $\text{pH}_{\text{eq}} 5,6$  drei Ligandendimere zur Komplexbildung eines Metallions notwendig wären. Bei solchen hohen  $\text{pH}_{\text{eq}}$ -Werten von bis zu 5,6 können Effekte wie Verseifung des Liganden nicht ausgeschlossen werden, so dass die Ergebnisse an dieser Stelle keine hohe Aussagekraft zur Komplexzusammensetzung liefern.

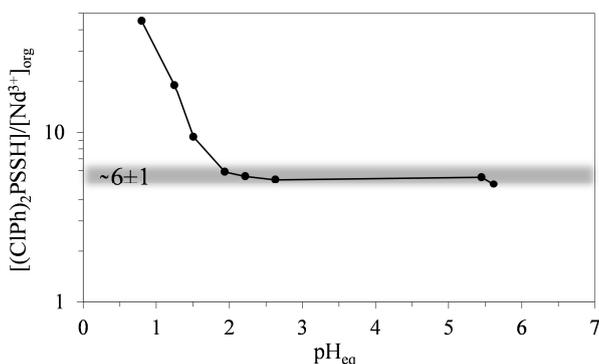


Abbildung 32. Beladungsverhältnis  $[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]/[\text{Nd}^{3+}]_{\text{org}}$  bei zunehmendem pH anhand Einzelaextraktionen ermittelt.

Org. Phase: 0,5 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol

Aq. Phase: 0,37 mol/L  $\text{NdCl}_3$  in HCl, variable NaOH Konzentration

Extraktion: 60 min bei 22°C

#### 5.1.6.4 Weiterführende Betrachtungen des $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ Systems

Wie bereits in Abschnitt 5.1.6.1 bis 5.1.6.3 dargestellt, hängt das Extraktionsvermögen des  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  Extraktionssystems vom Ligand-Synergist Verhältnis, vom organischen Lösungsmittel und von der Beladungskapazität ab. Da die Extraktion auch von der verwendeten Salzsäurekonzentration abhängt, wird im Folgenden eine säurestärkeabhängige Extraktionsreihe durchgeführt. In Abbildung 33 repräsentieren die Symbolfarben unterschiedliche initiale Salzsäurekonzentrationen. Wie erwartet werden bei geringerer Säurekonzentration höhere Verteilungsverhältnisse erzielt. Eine Säurestärke von 0,5 mol/L unterdrückt die Metallextraktion, so dass die Verteilungsverhältnisse aller Seltenen Erden unter  $D < 0,001$  fallen. Der Abtrennfaktor speziell des Pr/Nd Pärchens wird ebenfalls in Abbildung 33 dargestellt und dieser liegt bei allen Säurestärken  $\leq 0,2$  mol/L bei  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}} > 4$ .

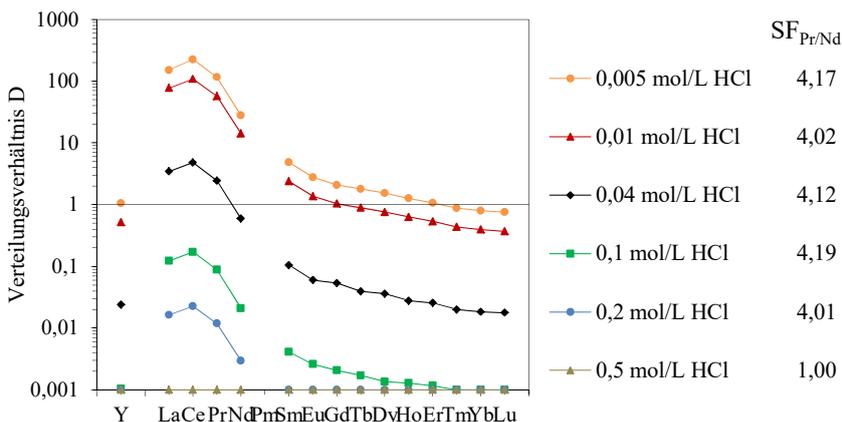


Abbildung 33. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit (ClPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP aus verschiedenen Salzsäurekonzentrationen.

Org. Phase: 0,5 mol/L (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol  
 Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in variable [HCl]<sub>initial</sub>  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Für einen kontinuierlichen Prozess sind Verteilungsverhältnisse in der Größenordnung 0,1 < D < 10 am vorteilhaftesten.<sup>[107]</sup> Das Verteilungsverhältnis D=1, welches mit einer waagerechten Linie gekennzeichnet wird, stellt prozessbedingt einen Schwellenwert dar. Verteilungsverhältnisse über 1 (>50 % Extraktion) führen bei der Erhöhung der Extraktionsstufenzahl zur sukzessiven Konzentrierung dieses Elements in der organischen Phase. Zeigt gleichzeitig das abzutrennende Metall ein Verteilungsverhältnis von unter 1 (<50 % Extraktion), wird mit jeder weiteren Extraktionsstufe die Trennung gesteigert. Somit sollte bei einem zu trennenden Lanthanidenpaar ein Element bei D<sub>Ln1</sub> > 1 und ein Element bei D<sub>Ln2</sub> < 1 liegen. Aus diesem Grund ist die Extraktion aus der Säurestärke 0,04 mol/L HCl (Abbildung 33 schwarze Kurve) unter den gegebenen Extraktionsbedingungen am interessantesten, da hier die Verbindungslinie des zu trennenden Pr/Nd Pärchens die Linie D=1 überquert. Nur in diesem Fall liefert die Erhöhung der Extraktionsstufen eine kontinuierliche Überführung von Praseodym (D<sub>Pr</sub>=3,23) in die organische Phase, wobei das Neodym (D<sub>Nd</sub>=0,83) in der wässrigen Phase aufkonzentriert wird.

Um in großtechnische Anlagen Lösungen mit hohen Metallgehalten erfolgreich zu bewältigen, ist neben einer prozessstauglichen Beladungskapazität auch eine gute Kinetik der Extraktion entscheidend. Beide Eigenschaften ermöglichen eine hohe Flussrate und führen zu einem schnellen Prozess. In einer Vorstudie zur Extraktionskinetik wurden mehrere Einzelversuche mit derselben Phasenzusammensetzung (org. Phase: 0,5 mol/L (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol; aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,04 mol/L HCl<sub>initial</sub>) herge-

stellt und die Phasen wurden für eine unterschiedlich lange Zeit kontaktiert. In diesem Kinetikversuch wurde untersucht, nach welcher Extraktionsdauer das (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP System sein Gleichgewicht erreicht. Die Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP ist ein schnelles System, welches nach fünf Sekunden Kontaktzeit bereits 75 % des Gleichgewichts erreicht. Die Extraktion erreicht nach fünf Minuten das Gleichgewicht (100 %).

Zur vollständigen Einschätzung des (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Systems werden in den folgenden beiden Abschnitten 5.2 und 5.3 des Ergebnisteils die Komplexstöchiometrie und die chemische Stabilität untersucht und mit anderen Extraktionssystemen verglichen.



## 5.2 Stöchiometrie der extrahierten Komplexspezies

Im zweiten Abschnitt des Ergebnisteils wird das Extraktionsverhalten von Y(III) und allen dreiwertigen Lanthaniden Ln(III) – außer Pm(III) – in zwei Extraktionssystemen untersucht. Dazu wird zum einen das synergistische System bestehend aus der Bis(p-chlorphenyl)dithiophosphinsäure (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und dem Phosphat TEHP (**26**) und zum anderen das System mit Bis(p-chlorphenyl)phosphinsäure (ClPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) untersucht. Die Studie von (ClPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP und (ClPh)<sub>2</sub>POOH gibt Auskunft darüber, in wieweit bei gleichen Resten ((ClPh)<sub>2</sub>) die funktionelle Gruppe Einfluss auf die Komplexzusammensetzung hat. Die Phosphinsäure **21** wird ohne einen Co-Extraktanden wie z. B. TEHP untersucht, weil **21** auch ohne Co-Extraktand eine sehr gute Affinität gegenüber Seltenen Erden zeigt (vgl. Abschnitt 5.1).

Die Untersuchungen zum Extraktionsgleichgewicht des (ClPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP und des (ClPh)<sub>2</sub>POOH Systems erfolgen aus HCl Medium. Mit dem Verfahren einer Steigungsanalyse (engl. slope analysis) werden durch Zuhilfenahme der Verteilungsverhältnisse von Y(III) und La(III)-Lu(III) Informationen über die Stöchiometrie der beteiligten Komponenten in den zu untersuchenden Systemen erhalten. Der theoretische Hintergrund zur Steigungsanalyse wurde bereits im Abschnitt 2.3.1 eingeführt. Die Steigungsanalyse liefert dabei neben Informationen über die Komplexstöchiometrie auch Informationen über thermodynamische Daten des (ClPh)<sub>2</sub>POOH Systems. Ein weiteres Analyseverfahren, die zeitaufgelöste Laserfluoreszenzspektroskopie (TRLFS), wird zudem zur Untersuchung des Eu(III)-(ClPh)<sub>2</sub>POOH Komplex und des verwandten Eu(III)-(CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH Komplexes herangezogen.

Bevor der Extraktionsmechanismus im nächsten Abschnitt untersucht wird, wird zunächst das Aggregationsverhalten von (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und (ClPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) bestimmt. Die Untersuchung der Ligandenaggregation wird Auskunft über den Grad der Oligomerisierung geben. Bereits in früheren Studien zum Extraktionsgleichgewichts wurde entsprechend der Annahme, dass Dithiophosphinsäuren und Phosphinsäuren in dimerer Form vorliegen, ein 1:4 (Metall:Ligand) Komplex postuliert.<sup>[83,84,89]</sup> Studien belegen jedoch, dass Dithiophosphinsäuren bei einer Konzentration <0,2 mol/L und dass Phosphinsäuren bei einer Konzentration <0,1 mol/L überwiegend als monomere Ligandspezies vorliegen.<sup>[90,92-95]</sup> Diese Befunde sprechen für eine 1:3 (Metall:Ligand) Komplexstöchiometrie.<sup>[83,96]</sup> Ein korrektes Metall-zu-Ligand Verhältnis und korrektes Extraktionsgleichgewicht kann nur nach genauer Kenntnis des Aggregationsverhaltens des eingesetzten Liganden bestimmt werden.

### 5.2.1 Aggregation von $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ und $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$

In diesem Abschnitt wird die Aggregation der Dithiophosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und der Phosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) untersucht. Dazu wird ermittelt, ob der Ligand in Lösung als monomere Spezies, als Ligand-Dimer oder als -Oligomer vorliegt. Die Bildung des  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ - bzw.  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$ -Oligomers ist in Gl. 20 dargestellt, wobei  $\text{LH}_n$  eine Anzahl von  $n$  monomeren Spezies beinhaltet ( $\text{LH}=(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  oder  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$ ). Nach der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante  $K_n$  wird ein Zusammenhang zwischen der eingesetzten Ligandengesamtkonzentration und des jeweiligen Oligomers aufgestellt. Beispielhaft ist die Struktur eines  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ -Dimers in Abbildung 34 dargestellt, in der erkennbar wird, dass die beiden  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ -Monomere über  $\text{S-H}\cdots\text{S}$  Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.

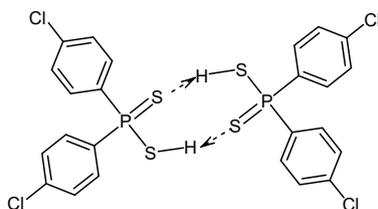


Abbildung 34. Dimere Spezies von Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**).

Bei aggregierten Liganden wird das Proton der Thiol- bzw. Hydroxygruppe stärker abgeschirmt als bei nicht aggregierten Liganden. Diese Tatsache wird ausgenutzt, um die Aggregation des jeweiligen Liganden mittels einer  $^1\text{H-NMR}$  Studie zu untersuchen. Dazu werden Lösungen von **25** und **21** mit unterschiedlicher Ligandengesamtkonzentration spektroskopisch vermessen, da höher konzentrierte Ligandenlösungen eine höhere Neigung zur Ligandenaggregation aufweisen. Die Ligandengesamtkonzentration  $[\text{LH}]_{\text{total}}$  setzt sich aus den Einzelkonzentrationen an Monomeren und Oligomeren nach Gl. 21 zusammen.

$$[\text{LH}]_{\text{total}} = [\text{LH}]_{\text{mono}} + n[(\text{LH})_n] \quad \text{Gl. 21}$$

In Abbildung 35 wird die chemische Verschiebung ( $\delta$ , engl. chemical shift) des  $^1\text{H}$ -Signals der PSSH-Gruppe bzw. der POOH-Gruppe als Funktion gegen die Gesamtkonzentration des jeweiligen Liganden **25** bzw. **21** dargestellt. Aufgrund der geringeren Löslichkeit von **21** in To-

luol wurden für **21** insgesamt niedrigere Konzentrationen verwendet. Zudem lässt sich erkennen, dass die Konzentrationsänderung von  $[(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{total}}$  **21** einen deutlich höheren Einfluss auf die chemische Verschiebung des Protons ausübt, als im Falle von **25**. Somit bewirkt Phosphinsäure **21** einen deutlich ausgeprägten Protonenshift bis hin zu 12 ppm.

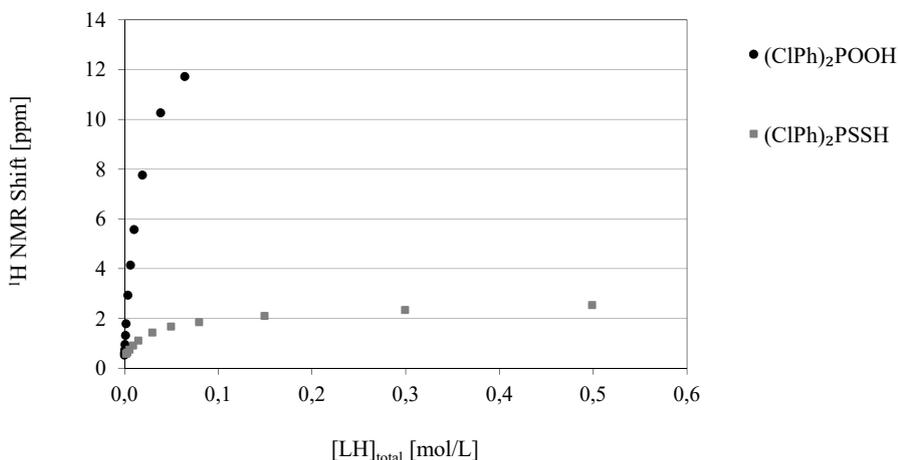


Abbildung 35. Chemische Verschiebung des  $^1\text{H}$ -NMR Signals der jeweiligen funktionellen Gruppe von  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) bzw.  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) bei verschiedenen Ligandengesamtkonzentrationen  $[\text{LH}]_{\text{total}}$  in Toluol- $d_8$  aufgenommen am 400 MHz NMR mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als Standard.

Der Grund für diese ausgeprägter Signalverschiebung bei **21** könnte auf die Sauerstoffdonoren von **21** zurückzuführen sein, welche relativ leicht zur Ausbildung von  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  Wasserstoffbrückenbindungen führen und dem Liganden ermöglichen in organischen Lösungsmitteln zu dimerisieren.<sup>[92,165]</sup>

Die in Abbildung 35 ermittelten  $^1\text{H}$ -Signale werden zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_n$  eingesetzt. Die Gleichgewichtskonstante  $K_n$  für das Gleichgewicht in Gl. 20 wird nach Gl. 22 definiert.

$$K_n = \frac{[(\text{LH})_n]}{[\text{LH}]_{\text{mono}}^n} \quad \text{Gl. 22}$$

Die Definitionen der entsprechenden Molenbrüche für das Monomer  $x_{\text{mono}}$  bzw. für das Oligomer  $x_n$  sind in Gl. 23 dargestellt.

$$x_{\text{mono}} = \frac{[\text{LH}]_{\text{mono}}}{[\text{LH}]_{\text{total}}} \quad \text{und} \quad x_n = \frac{n[(\text{LH})_n]}{[\text{LH}]_{\text{total}}} \quad \text{Gl. 23}$$

Zwischen den Molenbrüchen und der im  $^1\text{H-NMR}$  gemessenen chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{beob}}$  gilt nach Pattee et al.<sup>[166]</sup> der Zusammenhang in Gl. 24, wobei  $\delta_{\text{mono}}$  und  $\delta_n$  entsprechend die chemischen Verschiebungen der Monomere und Oligomere in ppm sind.

$$\delta_{\text{beob}} = x_{\text{mono}} \delta_{\text{mono}} + nx_n \delta_n \quad \text{Gl. 24}$$

Die Kombination von Gl. 23 und Gl. 24 führt zum Zusammenhang in Gl. 25. Nach dem Umformen von Gl. 22 und dem Einsetzen in Gl. 25 wird durch das Logarithmieren der lineare Zusammenhang in Gl. 26 erhalten.

$$\delta_{\text{beob}} = \left( \frac{[\text{LH}]_{\text{mono}}}{[\text{LH}]_{\text{total}}} \right) \delta_{\text{mono}} + \left( \frac{n[(\text{LH})_n]}{[\text{LH}]_{\text{total}}} \right) \delta_n \quad \text{Gl. 25}$$

$$\log[\text{LH}]_{\text{total}} (\delta_{\text{beob}} - \delta_{\text{mono}}) = n \log[\text{LH}]_{\text{total}} (\delta_n - \delta_{\text{beob}}) + \log n K_n - (n-1) \log(\delta_n - \delta_{\text{mono}}) \quad \text{Gl. 26}$$

Frühere Untersuchungen des Aggregationsverhaltens von Dithiophosphinsäuren wie  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}^{[96]}$  (**25**) zeigten, dass neben der monomeren Spezies eine dimere Form existiert. Aus diesem Grund wird für die weiteren Berechnungen die Polymersationszahl  $n=2$  gesetzt. Nun können die Werte aus Abbildung 35 verwendet werden, um die chemischen Verschiebungen des Monomers  $\delta_{\text{mono}}$ , die chemischen Verschiebungen des Dimers  $\delta_2$ , die Dimerisierungskonstante  $K_2$  und die prozentualen Monomeren- und Dimerenanteile zu berechnen. Zur Berechnung wird das Programm EQNMR, Version 2.2 verwendet, welches von Hynes<sup>[167]</sup> für solche Zwecke entwickelt wurde und Gl. 26 als Berechnungsgrundlage verwendet. Die Ergebnisse der  $\delta_{\text{mono}}$ -,  $\delta_2$ - und  $K_2$ -Berechnungen und relevante Literaturwerte sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24. Chemische Verschiebungen des Monomers  $\delta_{\text{mono}}$  und des Dimers  $\delta_2$  der Phosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) und bzw. der Dithiophosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und Dimerisierungskonstanten  $K_2$ .

	$\delta_{\text{mono}}$ [ppm]	$\delta_2$ [ppm]	$K_2$ [mol <sup>-1</sup> L]
$(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ ( <b>25</b> ) in Toluol- $d_8$	0,41±0,02	3,11±0,03	15,45±0,88
$(\text{CIPh})_2\text{POOH}$ ( <b>21</b> ) in Toluol- $d_8$	0,36±0,05	21,13±0,35	21,47±0,99
$(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ ( <b>25</b> ) in Toluol- $d_8$ <sup>[96]</sup>	0,71	3,64	9,37

Wie in Tabelle 24 gezeigt, weichen die berechneten Parameter für **25** von den Parametern einer früheren Studie von Nabet<sup>[96]</sup> ab. Unterschiede könnten durch die verwendete graphische Bestimmung von  $\delta_{\text{mono}}$  verursacht worden sein, die in der früheren Studie angewendet wurde. Dort wurden zur Bestimmung von  $\delta_{\text{mono}}$  einige der ersten Messwerte der verdünnten (CIPh)<sub>2</sub>PSSH Lösung verwendet, während das in der vorliegenden Arbeit verwendete EQNMR Programm zur Bestimmung von  $\delta_{\text{mono}}$  alle experimentell erhaltenen Datenpunkte berücksichtigt. Da die Berechnung von  $\delta_2$ - und  $K_2$  von dem  $\delta_{\text{mono}}$ -Wert abhängen, zeigen alle drei Parameter dieser früheren Studie Abweichungen.

Die Änderungen des Monomeren- und Dimerenanteils von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und (CIPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) wurden aus den ermittelten Parametern aus Tabelle 24 mithilfe des EQNMR Programms bestimmt und werden in Abbildung 36 dargestellt. Dort wird das Konzentrationsverhältnis  $X_{[\text{LH}]/[\text{LH}]_{\text{total}}}$  gegen die Ligandengesamtkonzentration aufgetragen. Erkennbar ist, dass **21** einen höheren Dimerenanteil als **25** besitzt, was mit der höheren Dimerisierungskonstante  $K_2$  von **21** in Tabelle 24 im Einklang steht. Die literaturbekannte sauerstoffhaltige Phosphorsäure HDEHP (**30**) weist ab einer Konzentration von bereits 0,1 mol/L eine höhere Dimeren- als Monomerenkonzentration auf.<sup>[12]</sup> Auch hier in Abbildung 36 kann angenommen werden, dass bei weiterer Erhöhung der Gesamtkonzentration der sauerstoffhaltigen Phosphinsäure **21** ein Schnittpunkt der Dimeren- und Monomerenkurve bei 0,1 mol/L beobachtbar ist. Somit steht die hohe Neigung zur Dimerisierung von **21** in Einklang mit anderen sauerstoffhaltigen Liganden.<sup>[23,168,169]</sup> Die Dimerisierung von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH fällt geringer aus als die Dimerisierung der Phosphinsäure **21**, was aufgrund der relativ schwachen SH $\cdots$ H Wasserstoffbrückenbindung erwartet wurde.<sup>[93-95]</sup> (CIPh)<sub>2</sub>PSSH zeigt ab einer Konzentration von annähernd 0,25 mol/L einen Dimerenüberschuss. Ebenfalls zeigte die literaturbekannte alkyli-sche Bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinsäure, welche als Hauptkomponente in dem kommerziell erhältlichen Extraktanden Cyanex 301 enthalten ist, ab einer Konzentration von 0,2 mol/L eine Dominanz des Dimers auf, was mit den Beobachtungen in Abbildung 36 übereinstimmt.<sup>[12,83]</sup>

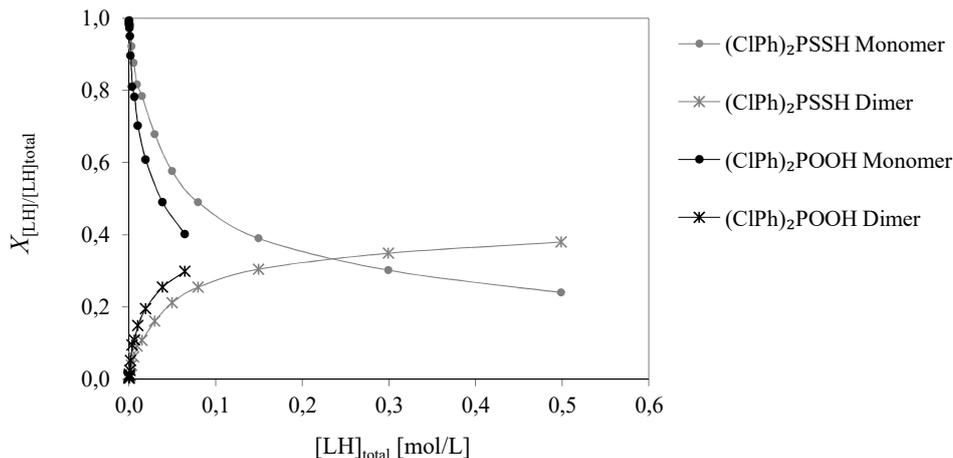


Abbildung 36. Änderungen des Monomeren- (Kreissymbole) und Dimerenanteils (Sternsymbole) als Funktion der Gesamtkonzentration von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH **25** bzw. (CIPh)<sub>2</sub>POOH **21** in Toluol-d<sub>8</sub>.

Mithilfe der aus Abbildung 36 erhaltenen Konzentrationen an Ligandmonomeren von **25** und **21** werden in einer neuen Auftragung doppelt logarithmisch gegen die jeweilige Ligandengesamtkonzentration ( $\log[LH]_{total}$ ) aufgetragen (vgl. Abbildung 37).

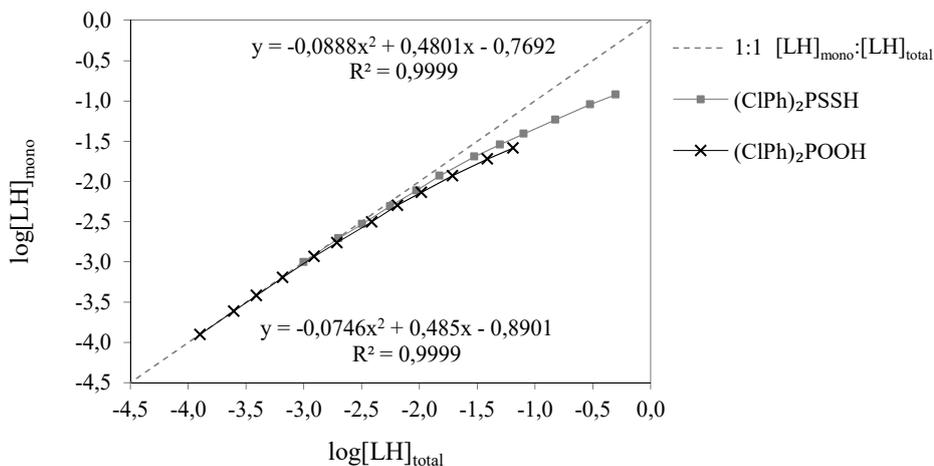


Abbildung 37. Bestimmung des Zusammenhangs zwischen der Konzentration von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>mono</sub> **25** und (CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>total</sub> **25** bzw. zwischen der Konzentration von (CIPh)<sub>2</sub>POOH<sub>mono</sub> **21** und (CIPh)<sub>2</sub>POOH<sub>total</sub> **21**.

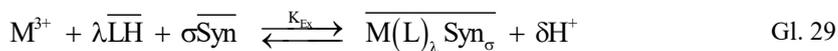
$$\log[25_{mono}] = -0,089 \cdot (\log[25_{total}])^2 + 0,480 \cdot \log[25_{total}] - 0,769 \quad \text{Gl. 27}$$

$$\log[21_{mono}] = -0,075 \cdot (\log[21_{total}])^2 + 0,485 \cdot \log[21_{total}] - 0,890 \quad \text{Gl. 28}$$

In Abbildung 37 lässt sich erkennen, dass bei beiden Liganden die Monomerenkonzentration zur Ligandengesamtkonzentration in einem 1:1 Verhältnis bis zu einer Ligandengesamtkonzentration von annähernd ( $10^{-2,7} \approx$ ) 0,002 mol/L  $\log[\text{LH}]_{\text{total}}$  steht. Die gestrichelte Linie verdeutlicht dieses 1:1 Verhältnis. Mit zunehmender Ligandengesamtkonzentration weichen die Datenpunkte von diesem 1:1 Verhältnis nach unten ab, was auf einen geringeren monomeren Anteil bei beiden Liganden zurückzuführen ist. Bei gegebener Ligandengesamtkonzentration weist Ligand **21** einen geringeren monomeren Anteil als Ligand **25** auf, was mit der bereits beobachteten höheren Neigung zur Dimerisierung von **21** erwartete wurde. Wird durch die erzielten Datenpunkte ein Polynom gelegt, erzielen beide Funktionen vergleichsweise geringe Bestimmtheitsmaße von  $R^2=0,9999$ . Aus diesem Grund geben beide Regressionsfunktionen den Verlauf der jeweiligen Datenpunkte sehr gut wieder. Somit können diese dazu verwendet werden, um bei einer beliebigen Ligandengesamtkonzentration die Monomerenkonzentration von **25** bzw. **21** zu berechnen. Zu dieser Berechnung können entsprechend Gl. 27 und Gl. 28 verwendet werden.

### 5.2.2 Komplexierung von SE(III) mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH und TEHP

Der Mechanismus der Seltenerdextraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) wird im Folgenden aus salzsaurem Medium mithilfe von Steigungsanalysen auf Basis des in Gl. 29 postulierten Extraktionsgleichgewichts für (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) bestimmt.<sup>[96]</sup> Dabei wird angenommen, dass eine Anzahl von  $\lambda$  deprotonierten Liganden (L) und eine Anzahl von  $\sigma$  TEHP-Molekülen (Syn) mit einem Seltenerdmetall ( $\text{M}^{3+}$ ) zum Komplex  $\overline{\text{M}(\text{L})_{\lambda}\text{Syn}_{\sigma}}$  reagieren. Der Überstrich kennzeichnet Spezies in der organischen Phase. Im Einzelnen wird untersucht 1) wie viele Protonen im Zuge der Komplexbildung freigesetzt werden, 2) wie viele Ligandmoleküle am Komplex beteiligt sind und 3), ob der Synergist direkt am Komplex beteiligt ist und wenn ja, wie viele Synergistmoleküle an der Komplexierung teilnehmen. Ziel der Steigungsanalysen ist es die unbekannt Parameter  $\lambda$ ,  $\sigma$  und  $\delta$  aus Gl. 29 zu ermitteln.



Zur Bestimmung der Anzahl an freiwerdenden Protonen wurden sechs Einzelextraktionen mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP aus unterschiedlichen Säurekonzentrationen durchgeführt. Dazu verbleiben die restlichen Extraktionsbedingungen (Ligandenkonzentration, Synergistenkonzentration, Extraktionsdauer, Temperatur) konstant. Mit zunehmender Säurestärke wurden wie erwartet kleinere Verteilungsverhältnisse erhalten, die in Abbildung 38 logarithmisch gegen den pH-Wert im Gleichgewicht (engl. equilibrium (eq)) aufgetragen werden.

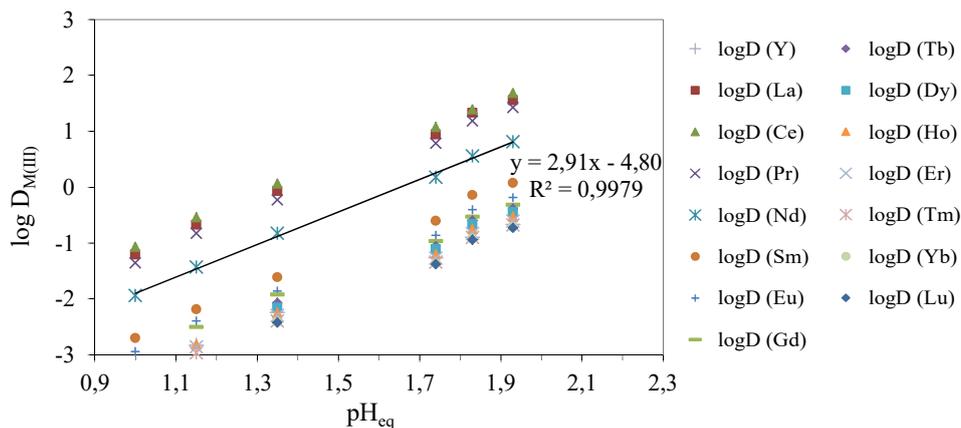


Abbildung 38. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) aufgetragen gegen den Gleichgewicht-pH-Wert (pH<sub>eq</sub>).

Org. Phase: 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>total</sub> (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol

Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L YCl<sub>3</sub> + LnCl<sub>3</sub> in variable [HCl]+[NaCl] (Cl<sup>-</sup>=1 mol/L)

Extraktion: 60 min bei 22°C

Aus den Datenpunkten in Abbildung 38 wird für jedes Element eine Regressionsgerade ermittelt, die beispielsweise für Nd(III) eine Funktion  $y=2,91x-4,80$  liefert. Das Logarithmieren des Massenwirkungsgesetzes dieser Extraktion liefert einen Zusammenhang, der in Gl. 30 dargestellt ist (vgl. dazu die theoretischen Hintergründe der Steigungsanalyse in Abschnitt 2.3.1).

$$\log D_{M(III)} = \delta \text{pH}_{\text{eq}} + \lambda \log[\text{LH}] - \sigma \log[\text{Syn}] + \log K_{\text{Ex}} \quad \text{Gl. 30}$$

Aus Gl. 30 lässt sich erkennen, dass nach Auftragung der logarithmierten Verteilungsverhältnisse ( $\log D_{M(III)}$ ) gegen den Gleichgewicht-pH-Wert ( $\text{pH}_{\text{eq}}$ ) aus der Steigung  $\delta$  die unbekannte Anzahl an freierwerdenden Protonen abgeleitet werden kann. Der Achsenabschnitt der Regressionsgerade entspricht dem Term  $\lambda \log[\text{LH}] - \sigma \log[\text{Syn}] + \log K_{\text{Ex}}$  und schließt die konstanten Konzentration für den Liganden [LH] und Synergisten [Syn] ein.

Die Steigungsanalyse wurde für alle Elemente, d.h. für Y(III) und alle Ln(III) (außer Pm) durchgeführt. Die Steigungen  $\Delta(\log D_{M(III)})/\Delta(\text{pH}_{\text{eq}})$  – entsprechend der Form  $\Delta y/\Delta x$  – aller Seltenen Erden M(III) sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Steigungen variieren zwischen 2,79 und 2,98. Tabellarische Zahlenwerte dieser Ergebnisse werden zum Schluss dieses Abschnitts in einer Übersichtstabelle dargestellt und näher diskutiert.

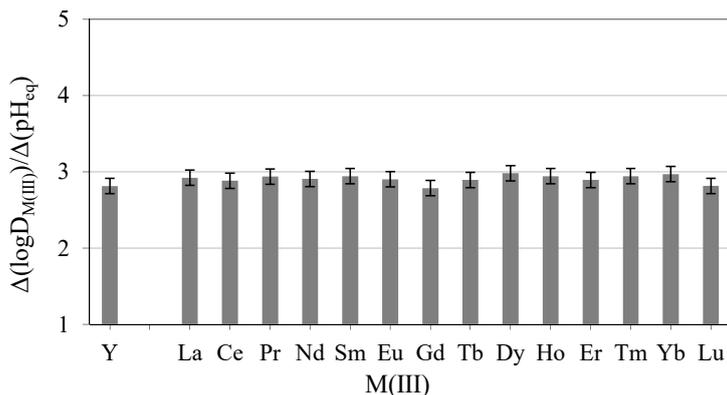


Abbildung 39. Ermittelte Steigungen nach Auftragung des Verteilungsverhältnisses von Seltenen Erden nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) gegen  $\text{pH}_{\text{eq}}$ .

Org. Phase: 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>total</sub> (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol

Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L YCl<sub>3</sub> + LnCl<sub>3</sub> in variable [HCl]+[NaCl] (Cl=1 mol/L)

Extraktion: 60 min bei 22°C

Um vollständig das (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP System beurteilen zu können, wird folgend die Anzahl an beteiligten Ligandmolekülen bestimmt. Um diese zu ermitteln, wird zunächst die Konzentration an monomeren Liganden berechnet. Bereits in Abschnitt 5.2.1 wurde gezeigt, dass Dithiophosphinsäuren zur Aggregation neigen. Der Grad dieser Aggregation hängt von der Ligandengesamtkonzentration ab. Eine höhere Ligandengesamtkonzentration führt zum höheren Aggregationsgrad und entsprechend zur höheren Dimeren-Konzentration. Zur Untersuchung des Extraktionsmechanismus wird der monomere extraktionsaktive Anteil von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) betrachtet. Dazu werden die in Abschnitt 5.2.1 in Abbildung 37 ermittelten Regressionsgeraden verwendet, um bei gegebener Ligandengesamtkonzentration [(CIPh)<sub>2</sub>PSSH]<sub>total</sub> die Konzentrationen an monomeren Liganden [(CIPh)<sub>2</sub>PSSH]<sub>mono</sub> zu berechnen. In Tabelle 25 wird dargestellt, wie hoch die entsprechende Monomerenkonzentration bei gegebener Ligandengesamtkonzentration in mol/L und % ist.

Tabelle 25. Eingesetzte Dithiophosphinsäurekonzentrationen ((CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>total</sub>) und berechnete Monomerenkonzentrationen ((CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>mono</sub>).

	Ligandenkonzentration [mol/L] (%)			
[(CIPh) <sub>2</sub> PSSH] <sub>total</sub>	0,029 (100)	0,060 (100)	0,279 (100)	0,500 (100)
[(CIPh) <sub>2</sub> PSSH] <sub>mono</sub>	0,019 (66)	0,033 (54)	0,087 (31)	0,120 (24)

Zur Bestimmung der Anzahl an Ligandmolekülen, die an der Komplexbildung beteiligt sind, wird das umgeformte und logarithmierte Massenwirkungsgesetz in Gl. 31 verwendet.

$$\log D_{M(III)} = \lambda \log[\text{LH}] + \delta \text{pH}_{\text{eq}} - \sigma \log[\text{Syn}] + \log K_{\text{Ex}} \quad \text{Gl. 31}$$

Dabei soll der hintere Term  $\delta p\text{H}_{\text{eq}} - \sigma \log[\text{Syn}] + \log K_{\text{Ex}}$  konstant sein, was nur bei gleichbleibender Synergistenkonzentration  $[\text{Syn}]$  und gleichbleibendem  $p\text{H}_{\text{eq}}$  gegeben ist. Um dieses zu gewährleisten, werden – wie bereits im theoretischen Teil (Abschnitt 2.3.3) beschrieben – zunächst Extraktionen aus vier Säurestärken jeweils mit konstanter Ligandenkonzentration durchgeführt (vgl. Abbildung 40). Damit der Zusammenhang von  $\log D$  und  $p\text{H}_{\text{eq}}$  über alle vier Regressionsgeraden aus Abbildung 40 untersucht werden kann, wird  $p\text{H}_{\text{eq}}=1,8$  gewählt. Nun können die  $\log D$ -Werte mittels der Regressionsgeraden berechnet werden, wobei  $y=\log D$  und  $x=p\text{H}_{\text{eq}}=1,8$  entspricht. Die ermittelten  $\log D$ -Werte sind in der linken Spalte in Tabelle 26 dargestellt. Im Folgenden werden zur besseren Übersichtlichkeit nur die  $\log D$ -Werte von Neodym dargestellt

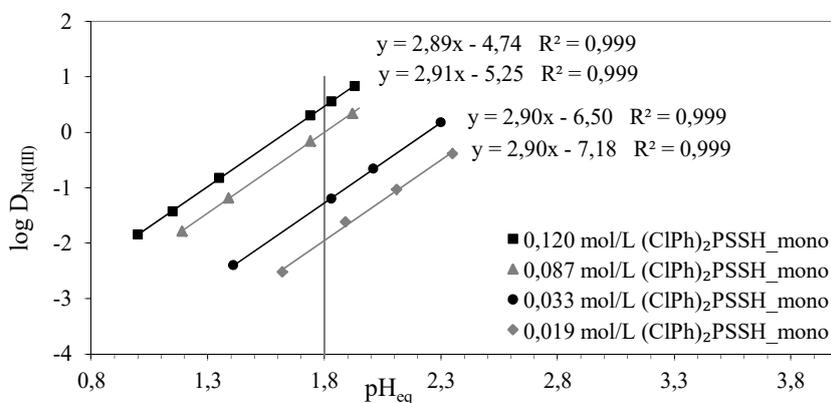


Abbildung 40. Verteilungsverhältnisse von dreiwertigem Neodym nach der Extraktion mit  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und TEHP (**26**) aufgetragen gegen den Gleichgewicht-pH-Wert ( $p\text{H}_{\text{eq}}$ ).

Org. Phase: 0,07-0,5 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}_{\text{total}}$  (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol

Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{YCl}_3 + \text{LnCl}_3$  in variable  $[\text{HCl}] + [\text{NaCl}]$  ( $\text{Cl}^- = 1$  mol/L)

Extraktion: 60 min bei 22°C

Tabelle 26. Logarithmierte Verteilungsverhältnisse von Neodym ( $\log D_{\text{Nd}}$ ) bei  $p\text{H}_{\text{eq}} 1,8$  bei gegebener nicht logarithmierter und logarithmierter  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}_{\text{mono}}$  (**25**) Konzentration.

$\log D_{\text{Nd(III)}} \text{ bei } p\text{H } 1,8$	$(\text{CIPh})_2\text{PSSH}_{\text{mono}}$	$\log[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}_{\text{mono}}]$
-1,860	0,019	-1,717
-1,275	0,033	-1,488
-0,001	0,087	-1,063
0,467	0,120	-0,922

Die  $\log D_{\text{Nd(III)}}$ -Werte bei  $p\text{H } 1,8$  aus Tabelle 26 werden in einem neuen Diagramm gegen die logarithmierten monomeren Konzentrationen aufgetragen, welche ebenfalls in Tabelle 26 bereits dargestellt wurden.

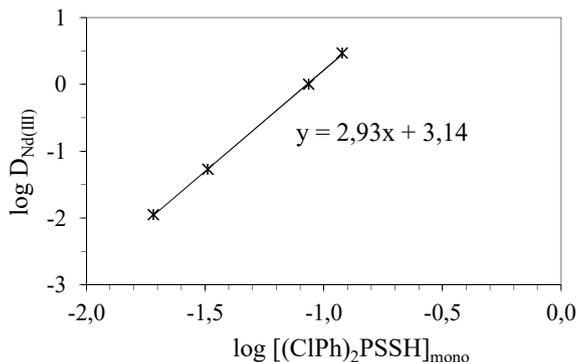


Abbildung 41. Verteilungsverhältnisse von Neodym nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) bei pH 1,8 als Funktion der monomeren Ligandenkonzentration.

Org. Phase: 0,07-0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>total</sub> (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol  
 Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L YCl<sub>3</sub> + LnCl<sub>3</sub> in variable [HCl]+[NaCl] (Cl<sup>-</sup>=1 mol/L)  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Diese neue Auftragung liefert in Abbildung 41 eine Steigung für Neodym von  $\Delta(\log D_{\text{Nd(III)}})/\Delta(\log[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]_{\text{mono}})=2,93$ . Die Steigungsanalysen der restlichen Seltenerd-elemente wurden nach gleicher Berechnungsweise durchgeführt und die Steigungen aller Elemente werden in Abbildung 42 dargestellt. Dort ist erkennbar, dass trotz einer gewissen Schwankung entlang der Lanthanidenreihe die Steigungen aller Seltenen Erden annähern bei drei liegen. Bevor der vollständige Extraktionsmechanismus beschrieben werden kann, wird folgend geprüft, wie viele Synergisten am Komplex beteiligt sind.

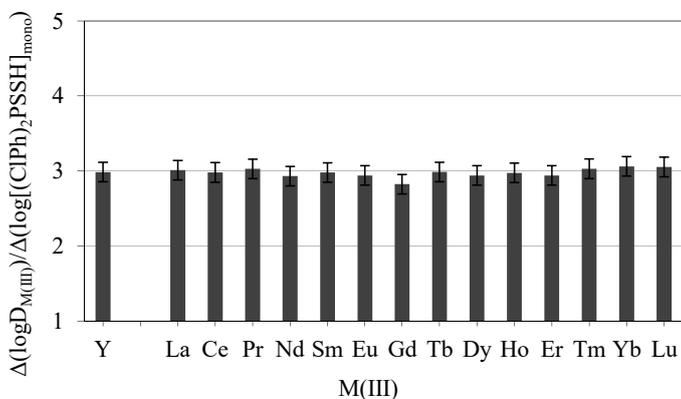


Abbildung 42. Ermittelte Steigungen nach Auftragung des Verteilungsverhältnisses von Seltenen Erden nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) gegen die monomere Ligandenkonzentration bei konstanter TEHP (**26**) Konzentration bei pH<sub>eq</sub> 1,8.

Org. Phase: 0,07-0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>total</sub> (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol  
 Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L YCl<sub>3</sub> + LnCl<sub>3</sub> in variable [HCl]+[NaCl] (Cl<sup>-</sup>=1 mol/L)  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Es wurden fünf TEHP Konzentrationen zusammen mit gleichbleibender Ligandenkonzentration zur Seltenerdextraktion verwendet. Eine Voruntersuchung zeigte, dass unterschiedliche Konzentrationen an Synergist wie erwartet zu keiner Änderung des Gleichgewicht-pH-Werts führten. Somit wurde bei Variation der TEHP Konzentration nach der Extraktion ein konstanter Gleichgewicht-pH-Wert von  $\text{pH}_{\text{eq}}$  1,8 erhalten. Die erhaltenen Verteilungsverhältnisse wurden logarithmiert und gemäß Gl. 32 gegen die logarithmierte Synergistenkonzentration aufgetragen. Diese Auftragung wird in Abbildung 43 für beispielsweise das Element Neodym visualisiert.

$$\log D_{\text{M(III)}} = -\sigma \log[\text{Syn}] + \delta \text{pH}_{\text{eq}} + \lambda \log[\text{LH}] + \log K_{\text{Ex}} \quad \text{Gl. 32}$$

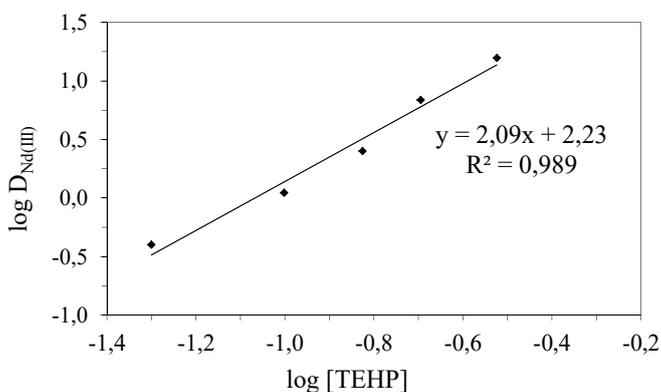


Abbildung 43. Verteilungsverhältnisse von Neodym nach der Extraktion mit  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und TEHP (**26**) bei pH 1,8 als Funktion der Synergistenkonzentration.

Org. Phase: 0,5 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}_{\text{total}}$  (**25**) und 0,05-0,3 mol/L TEHP (**26**) in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{YCl}_3 + \text{LnCl}_3$  in variable  $[\text{HCl}] + [\text{NaCl}]$  ( $\text{Cl}^- = 1$  mol/L)  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

In Abbildung 43 liefert die Regressionsgerade für Nd(III) eine Steigung von  $\Delta(\log D_{\text{Nd(III)}}) / \Delta(\log[\text{TEHP}]) = 2,09$ . Die Steigungen der Regressionsgeraden aller anderen Selteneren Erden sind in Abbildung 44 dargestellt. Diese Ergebnisse zeigen deutliche Unterschiede mit steigender Lanthanidenordnungsanzahl. Aus diesem Grund wird angenommen, dass TEHP aktiv an der Komplexbildung beteiligt ist. Andernfalls würden die Verteilungsverhältnisse bei Variation der TEHP-Konzentration unabhängig verbleiben. Zudem ist sichtbar, dass Yttrium wie erwartet eine Ähnlichkeit zu schweren Lanthaniden (Ho-Lu) zeigt.

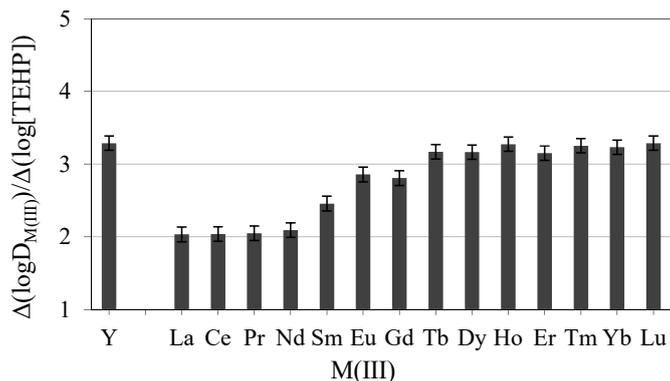


Abbildung 44. Ermittelte Steigungen nach Auftragung des Verteilungsverhältnisses von Seltenen Erden nach der Extraktion mit (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) gegen die Synergistenkonzentration bei konstanter Ligandenkonzentration bei pH<sub>eq</sub> 1,8.

Org. Phase: 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>total</sub> (**25**) und 0,05-0,3 mol/L TEHP (**26**) in Toluol

Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L YCl<sub>3</sub> + LnCl<sub>3</sub> in variable [HCl]+[NaCl] (Cl<sup>-</sup>=1 mol/L)

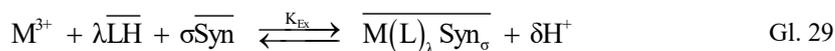
Extraktion: 60 min bei 22°C

Im Folgenden werden alle Ergebnisse der Steigungsanalysen des (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Systems zusammengefasst und in Kontext zu früheren Studien gesetzt. Dazu werden die erzielten Ergebnisse aus den vorherigen Abbildungen (Abbildung 39, Abbildung 42 und Abbildung 44) in Tabelle 27 zusammengefasst.

Tabelle 27. Ergebnisübersicht der Steigungsanalysen des (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Systems aus HCl Medium.

Variable	pH <sub>eq</sub>	[(CIPh) <sub>2</sub> PSSH <sub>mono</sub> ]	[TEHP]
<b>Konstante</b>	0,5 mol/L (CIPh) <sub>2</sub> PSSH	pH <sub>eq</sub> 1,8	pH <sub>eq</sub> 1,8
<b>Bedingungen</b>	0,15 mol/L TEHP	0,15 mol/L TEHP	0,5 mol/L (CIPh) <sub>2</sub> PSSH
M(III)	$\Delta(\log D_{M(III)})/\Delta(\text{pH}_{\text{eq}})$	$\Delta(\log D_{M(III)})/\Delta(\log[(\text{CIPh})_2\text{PSSH}]_{\text{mono}})$	$\Delta(\log D_{M(III)})/\Delta(\log[\text{TEHP}])$
Y	2,81	2,98	3,29
La	2,92	3,01	<b>2,03</b>
Ce	2,88	2,98	<b>2,04</b>
Pr	2,94	3,03	<b>2,05</b>
Nd	2,91	2,93	<b>2,09</b>
Sm	2,94	2,98	<b>2,46</b>
Eu	2,90	2,94	2,86
Gd	2,79	2,82	2,81
Tb	2,89	2,99	3,17
Dy	2,98	2,94	3,16
Ho	2,94	2,97	3,27
Er	2,89	2,94	3,15
Tm	2,94	3,03	3,25
Yb	2,97	3,06	3,23
Lu	2,82	3,05	3,29

Mithilfe der Steigungsanalysen werden die unbekannt Parameter  $\lambda$ ,  $\sigma$ , und  $\delta$  der Extraktionsgleichung Gl. 29 ermittelt.



Die Auftragung der logarithmierten Verteilungsverhältnisse  $\log D_{M(III)}$  gegen  $pH_{eq}$  liefert  $\Delta(\log D_{M(III)})/\Delta(pH_{eq})$  Steigungen, die knapp annähernd bei drei liegen. Nach dem Massenwirkungsgesetz dieser Extraktionsgleichung entsprechen diese Steigungen der Unbekannten  $\delta$ . Im  $(CIPh)_2PSSH/TEHP$  System werden somit  $\delta=3$  Protonen im Zuge der Komplexbildung eines Seltenerdions freigesetzt.

Ein Wert von annähernd drei bei allen Seltenerdelementen wird auch bei der  $[(CIPh)_2PSSH]$ -abhängigen Steigungsanalyse erhalten. Bei dieser Analyse, bei der die monomere Ligandenkonzentration berücksichtigt wurde, werden  $\Delta(\log D_{M(III)})/\Delta(\log[(CIPh)_2PSSH]_{mono})$  Steigungen erzielt, die geringfügig oberhalb und unterhalb dem Wert von drei liegen. Die Ergebnisse liegen in einem Bereich von 2,82 bei Gd(III) bis 3,06 bei Yb(III). Somit wird angenommen, dass zur Komplexbildung eines Seltenerdions drei Dithiophosphinsäuremoleküle benötigt werden und dass die unbekannt Anzahl an komplexierten Ligandmolekülen  $\lambda=3$  entspricht. Die Studien zur pH- und zur  $[(CIPh)_2PSSH]$ -Abhängigkeit führen beide zu dem Ergebnis:  $\delta=\lambda=3$ .

Zu einer Anzahl von drei koordinierenden Dithiophosphinsäuremolekülen gelangen auch frühere Studien von Nabet<sup>[96]</sup> und Jensen et al.<sup>[83]</sup>. Beispielsweise untersuchte Jensen et al. das Extraktionsgleichgewicht der aliphatischen Dithiophosphinsäure Cyanex 301. Nach Berücksichtigung des Aggregationsverhaltens des Liganden erhalten Jensen et al. eine Steigung von  $Eu=3,02$  und von  $Sm=2,68$ . Diese beobachtete 1:3 Metall:Dithiophosphinsäure Stöchiometrie wurde auch von Jensen et al. anhand von EXAFS und UV Absorptionsspektroskopie abgeleitet und steht im Einklang mit den Ergebnissen der hier vorliegenden Arbeit.<sup>[83,170]</sup> Bei einem 1:3 Metall:Dithiophosphinsäure Verhältnis kann aufgrund früherer Studien<sup>[170-172]</sup> davon ausgegangen werden, dass die Dithiophosphinsäure über beide Schwefelatome am Metallion koordiniert. Damit führt das Seltenerdion zu einer Koordinationszahl von  $CN_{SE(III)-(CIPh)_2PSSH}=6$ .

In Tabelle 27 ergibt sich in der letzten Spalte bei Variation der TEHP-Konzentration ein anderes Bild. Bei leichten Lanthaniden (La-Sm) werden Steigungen erhalten, die unterhalb der Steigungen für schwere Lanthanide (Eu-Lu) liegen. Zahlenwerte, die in Tabelle 27 bei annähernd zwei liegen, sind fett gedruckt. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass mit steigender Lanthanidenordnungsnummer mehr Synergisten zur Komplexbildung benötigt werden, so dass für

La, Ce, Pr, Nd und Sm zwei und für die Komplexierung von Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu und Y drei Synergisten benötigt werden. Das dreiwertige Sm liegt mit einer Steigung von 2,46 eher im Mittelfeld, was prinzipiell einen Übergang von leichteren zu schwereren Lanthaniden darstellt. Die Koordination durch eine Anzahl von zwei oder drei Synergisten und eine Anzahl von drei Liganden bildet einen heteroleptischen Komplex. Da TEHP ein einzähniger Synergist ist, der über das Sauerstoffatom der P=O Gruppe koordiniert, ergibt sich eine Gesamt-Koordinationszahl von  $CN_{SE(III)-(CIPh)_2PSSH+TEHP}=8$  bei  $SE(III)=La-Sm$  und  $CN_{SE(III)-(CIPh)_2PSSH+TEHP}=9$  bei  $SE(III)=Y, Eu-Lu$ . Komplexe mit solch relativ hohen Koordinationszahlen von 8 bis 9 sind typisch für dreiwertige Lanthanide und werden in der Literatur zahlreich beschrieben.<sup>[3,23]</sup>

Durch die unterschiedliche Anzahl an koordinierenden Synergisten kann angenommen werden, dass gerade die Anzahl an Synergisten der entscheidende Unterschied für die hohe Selektivität des  $(CIPh)_2PSSH/TEHP$  System ist. Verwunderlich ist, obwohl die Anzahl der TEHP Moleküle offensichtlich entscheidend bei der selektiven Seltenerdextraktion ist, dass gerade eine kleinere Anzahl an TEHP Molekülen zum besseren Transport in die organische Phase führt. Erwartet wurde ein gegenteiliges Verhalten, dass aus sterischen Gründen eine geringere Anzahl an Synergisten zum Komplexieren von schwereren (kleineren) Lanthanidionen begünstigt wird. Offenbar spielt die sterische Hinderung und die größeren elektrostatischen Liganden- bzw. Synergistabstoßungskräfte eine untergeordnete Rolle bei der Formierung des Komplexes mit schweren Lanthaniden. Im Folgenden wird mithilfe berechneter Komplexparameter und Komplexstrukturen eine mögliche Erklärung aufgeführt, warum schwere Lanthanide in Gegensatz zu leichten schlechter extrahiert werden.

Eine Erklärung für die bessere Extraktion von leichten gegenüber schweren Lanthaniden, könnten Kraftfeldstudien des  $(CIPh)_2PSSH/TEHP$  Systems liefern. In einer früheren Studie werden die Bindungsabstände, Spannungsenergien und Molekülgeometrien von Eu-Komplexen mit und ohne den Synergisten TEHP berechnet und diese Ergebnisse sind in Tabelle 28 dargestellt.<sup>[96]</sup> In Tabelle 28 lässt sich erkennen, dass die Spannungsenergie durch eine Anzahl von drei koordinierenden TEHP-Molekülen im Vergleich zu keinen TEHP-Molekülen um zwei Größenordnungen gesteigert wird.

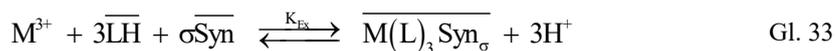
Tabelle 28. Berechnete Bindungsabstände und Spannungsenergien von Eu-Komplexen; O=Sauerstoff des Phosphats; S=Schwefel der Dithiophosphinsäure.<sup>[96]</sup>

Komplex	Eu-O Abstand [Å]	Eu-S Abstand [Å]	Spannungsenergie [kJ/mol]
$Eu((CIPh)_2PSSH)_3$		2,78	4,67
$Eu((CIPh)_2PSSH)_3(TEHP)_3$	2,55-2,96	2,85-2,89	586,77

Eine größere Spannungsenergie wird dadurch verursacht, dass die sechs gleichen Eu-S Abstände von 2,78 Å des hexakoordinierten Polyeder des Eu((CIPh)<sub>2</sub>PSSH)<sub>3</sub> Komplexes durch die zusätzlich koordinierenden TEHP Moleküle verzerren. Die Koordination des Synergisten setzt den kovalenten Charakter der Eu-S Bindung herab und führt zu sechs unterschiedlichen Eu-S Bindungslängen, die alle oberhalb der Bindungslängen im Eu((CIPh)<sub>2</sub>PSSH)<sub>3</sub> Komplex liegen. Dadurch, dass drei TEHP Moleküle zu einer höheren Verzerrung des Komplexes führen, entsteht eine asymmetrische Verteilung der Ladungsdichte im Komplex. Dieses führt zu einem höheren Dipolmoment und insgesamt zu einer höheren Polarität des Komplexes. Angenommen wird, dass diese höhere Polarität für die schlechte Extraktion von schweren Lanthaniden in die organische Phase verantwortlich ist.<sup>[96]</sup>

Betrachtet wird folgend der Einfluss von zwei TEHP Synergisten auf die Komplexgeometrie. Es wird angenommen, dass die beiden Synergistmoleküle die weit mögliche Entfernung im Komplex annehmen werden, was eine gleichmäßigere Verteilung der Ladungsdichte bewirkt. Daraus resultiert, dass ein Komplex mit zwei TEHP Synergisten eine geringere Spannung im Komplex hervorruft als ein Komplex mit drei Synergisten. Somit ist die Polarität des Komplexes mit zwei TEHP-Synergisten – was bei leichteren Lanthaniden gegeben ist – geringer als die Polarität des Komplexes mit drei TEHP-Synergisten. Die höhere Polarität von Komplexen mit schwereren Lanthaniden könnte ein Grund dafür sein, dass durch die Verzerrung des Komplexes ein Übergang in die organische Phase unterdrückt wird.

Offenbar unterscheiden sich die gebildeten Komplexe bei leichteren und schwereren Lanthaniden, so dass zwei Reaktionsgleichgewichte formuliert werden müssen. Das finale Extraktionsgleichgewicht wird in Gl. 33 dargestellt und bindet die Ergebnisse der vollständigen Steigungsanalysen ein.



mit  $\sigma = 2$  für La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III) und Sm(III)

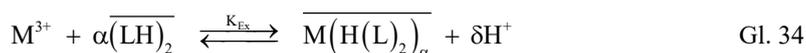
und  $\sigma = 3$  für Y(III), Eu(III), Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III), Er(III), Yb(III) und Lu(III)

In einer früheren Studie<sup>[96]</sup> wurde ebenfalls eine Steilungsanalyse des (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Systems durchgeführt, jedoch aus salpetersaurem Medium. Auch wenn die Ergebnisse der früheren Steilungsanalyse zu leicht abweichenden Zahlenwerten führen, resultiert aus beiden Studien das gleiche Extraktionsgleichgewicht. Beide Studien führen nach Berücksichtigung der Ligandenaggregation zu einem 1:3 Metall:Ligand Verhältnis und zu einer Synergistenstöchiometrie, die von Sm(III) zu Eu(III) von zwei auf drei wechselt. Somit lässt sich unter

gegeben Bedingungen kein Unterschied bezüglich des Extraktionsgleichgewichts nach der Extraktion aus  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{Cl}^-$  Medium feststellen. Vermutlich liegt der Grund darin, dass beide Anionen nicht an der Komplexbildung teilnehmen.<sup>[170]</sup> Diese Beobachtung konnte auch von Jensen et al.<sup>[170]</sup> mit Cyanex 301 gemacht werden. Trotz der Anwesenheit von Nitrat während der Extraktion wiesen die verfügbaren Röntgenabsorptionsspektren von Jensen et al.<sup>[170]</sup> darauf hin, dass keine  $\text{NO}_3^-$  Atome in der inneren Koordinationssphäre des Komplexes präsent waren.

### 5.2.3 Komplexbildung von SE(III) mit $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$

Die Phosphorsäure  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) enthält ebenfalls wie die im vorherigen Abschnitt untersuchte  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) Chlorid-Substituenten. Ob das unterschiedliche Extraktionsverhalten dieser beiden Systeme sich anhand eines Vergleich der Extraktionsmechanismen erklären lässt, wird im Folgenden untersucht. Als Basis für die Steigungsanalysen wird das in Gl. 34 postulierte Extraktionsgleichgewicht von Jensen et al.<sup>[83]</sup> herangezogen. Jensen et al. setzen für dieses Gleichgewicht voraus, dass sauerstoffhaltige Liganden aufgrund ihrer Sauerstoff-Donoren in organischen Lösungsmitteln leicht dimerisieren.



Unter Berücksichtigung der Aggregation der sauerstoffhaltigen Phosphorsäure  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) wird mittels der Steigungsanalyse untersucht 1) wie viele Protonen pro komplexiertem Seltenerdion freigesetzt werden und 2) wie viele Ligandmoleküle an der Komplexbildung teilnehmen. Anschließend Untersuchungen der Thermodynamik und TRLFS-Studien tragen als Ergänzung zur Klärung des Extraktionsmechanismus bei. Zu Beginn wird die Anzahl an freiwerdenden Protonen im  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  Extraktionssystem bestimmt. Dazu werden sechs Einzelextraktionen bei konstanter Ligandenkonzentration und unterschiedlicher Säurestärke durchgeführt. Die dabei erzielten Verteilungsverhältnisse von Y(III) und allen Ln(III) (außer Pm(III)) werden logarithmisch gegen den pH-Wert im Gleichgewicht aufgetragen. Diese Auftragung ist in Abbildung 45 dargestellt.

Zur Bestimmung der Anzahl an freiwerdenden Protonen wird Gl. 35 herangezogen. Nach der Auftragung der Verteilungsverhältnisse von Nd(III) gegen  $\text{pH}_{\text{eq}}$  ergibt sich eine Regressionsgerade mit einer Steigung von  $\Delta(\log D_{\text{M(III)}})/\Delta(\text{pH}_{\text{eq}})=3,04$  (vgl. Abbildung 45).

$$\log D_{\text{Nd(III)}} = \delta \text{pH} + \log K_{\text{Ex}} + \alpha \log [\text{LH}] \quad \text{Gl. 35}$$

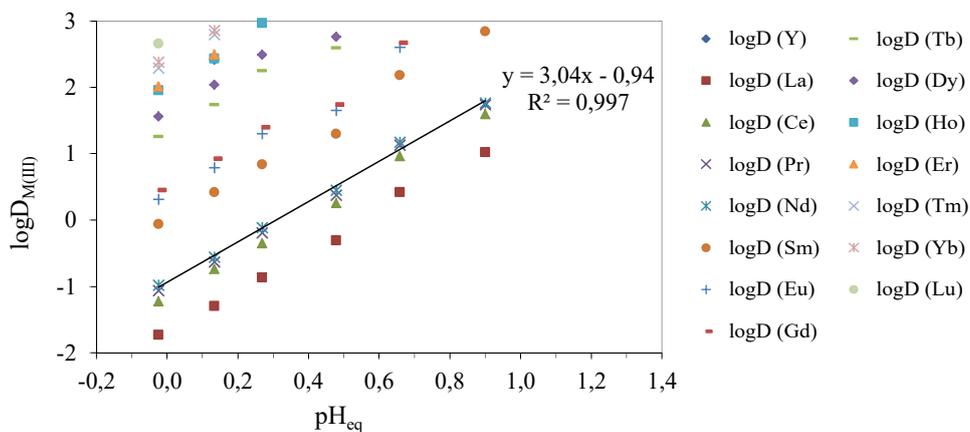


Abbildung 45. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (**21**) aufgetragen gegen den Gleichgewicht-pH-Wert ( $\text{pH}_{\text{eq}}$ ).

Org. Phase: 0,05 mol/L  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}_{\text{total}}$  (**21**) in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{YCl}_3 + \text{LnCl}_3$  in variable  $[\text{HCl}] + [\text{NaCl}]$  ( $\text{Cl}^- = 1$  mol/L)  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Die Steigungen aller untersuchten Metalle sind in Abbildung 46 dargestellt. Dort zeigt sich, dass alle Steigungen bei annähernd drei liegen (d.h.  $\delta \approx 3$ ). Dieses weist darauf, dass drei Protonen bei der Komplexbildung eines Seltenerdions freigesetzt werden. Eine tabellarische Zusammenfassung der Zahlenwerte der ermittelten Steigungen und die Einordnung der erhaltenen Ergebnisse zu früheren Studien folgen zum Schluss.

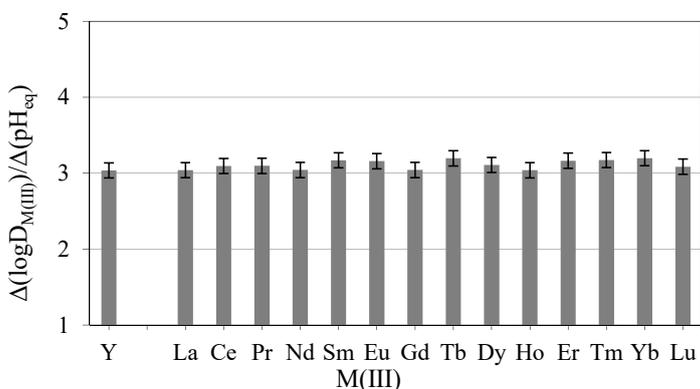


Abbildung 46. Ermittelte Steigungen nach Auftragung des Verteilungsverhältnisses von Seltenen Erden nach der Extraktion mit  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (**21**) gegen  $\text{pH}_{\text{eq}}$ .

Org. Phase: 0,05 mol/L  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}_{\text{total}}$  (**21**) in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{YCl}_3 + \text{LnCl}_3$  in variable  $[\text{HCl}] + [\text{NaCl}]$  ( $\text{Cl}^- = 1$  mol/L)  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Zur Bestimmung der Anzahl an koordinierenden Ligandmolekülen von  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**), wird zunächst die monomere Ligandenkonzentration von **21** bestimmt. Die Bestimmung der Monomerenkonzentration von **21** erfolgt mithilfe der bereits ermittelten Polynomfunktion in Gl. 28 (vgl. Abschnitt 5.2.1). Die verwendeten Ligandengesamtkonzentrationen  $[(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{total}}$  und die enthaltenden Monomerenkonzentrationen  $[(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{mono}}$  sind in den beiden linken Spalten von Tabelle 29 dargestellt. Bei solchen vergleichsweise geringen Monomerenkonzentrationen von 0,007 mol/L bis 0,023 mol/L kann nicht davon ausgegangen werden, dass im Extraktionsgleichgewicht ein deutlicher Ligandenüberschuss vorliegt. Daher kann auch nicht angenommen werden, dass die initiale Ligandenkonzentration der freien Ligandenkonzentration im Gleichgewicht entspricht. Daher wird folgend die Konzentration an freien Monomeren ( $[(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{mono, frei}}$ ) im Gleichgewicht berechnet.

Die Konzentration an freien – unkomplexierten – Liganden wird bestimmt, indem die Konzentration an Liganden, die am Komplex beteiligt sind, von der initialen monomeren Ligandenkonzentration  $[(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{mono, initial}}$  subtrahiert wird (vgl. Gl. 36). Wenn angenommen wird, dass drei Liganden zur Komplexbildung eines Metallions benötigt werden, dann entspricht die Konzentration an komplexierten Liganden der dreifachen Konzentration der gesamten Selten-erdionen  $[\text{M}^{3+}]_{\text{gesamt, org}}$  in der organischen Phase (vgl. Gl. 37).  $[\text{M}^{3+}]_{\text{gesamt, org}}$  wurde aus der Summe der Konzentration aller untersuchten Elemente (Y(III), Ln(III)) bei pH 0,4 bestimmt. Die Ergebnisse der Berechnung der monomeren freien Ligandenkonzentrationen  $[(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{mono, frei}}$  sind ebenfalls in Tabelle 29 dargestellt.

$$[(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{mono, frei}} = [(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{mono, initial}} - [(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{komplex}} \quad \text{Gl. 36}$$

$$[(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{komplex}} = [\text{M}^{3+}]_{\text{gesamt, org}} \cdot 3 \quad \text{Gl. 37}$$

Tabelle 29. Eingesetzte Phosphinsäurekonzentrationen  $[\text{LH}]_{\text{total}}$  des Liganden  $\text{LH}=(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**), berechnete monomere initiale Ligandenkonzentrationen  $[\text{LH}]_{\text{mono, initial}}$ , Metallionenkonzentrationen der organischen Phase im Gleichgewicht  $[\text{M}^{3+}]_{\text{gesamt, org}}$  und monomere freie Ligandenkonzentrationen  $[\text{LH}]_{\text{mono, frei}}$ .

$[\text{LH}]_{\text{total}}$ mol/L · 10 <sup>-3</sup>	$[\text{LH}]_{\text{mono, initial}}$ mol/L · 10 <sup>-3</sup>	%	$[\text{M}^{3+}]_{\text{gesamt, org}}$ mol/L · 10 <sup>-3</sup>	$[\text{LH}]_{\text{mono, frei}}$ mol/L · 10 <sup>-3</sup>	log	%
<b>10,00</b>	6,94	100	0,71	4,82	-2,32	69
<b>25,00</b>	13,85	100	1,08	10,60	-1,97	77
<b>35,00</b>	17,61	100	1,02	14,54	-1,84	83
<b>50,00</b>	22,52	100	1,13	19,14	-1,72	85

\*Berechnet mit Gl. 28; \*\*Berechnung mit Gl. 36

In Tabelle 29 ist erkennbar, dass mit geringer werdender initialer Monomerenkonzentration  $[LH_{\text{mono}}]$  die monomere freie Ligandenkonzentration im Gleichgewicht  $[LH_{\text{mono, frei}}]$  prozentuell deutlich abnimmt (siehe Spalte ganz rechts). Da von 0,007 mol/L initialer Monomerenkonzentration im Gleichgewicht bereits 31 % komplexiert haben, gilt somit  $[LH]_{\text{initial}} \gg [LH]_{\text{frei, eq}}$ . Dieses verdeutlicht die Notwendigkeit die monomere freie Ligandenkonzentration in den folgenden Steigungsanalysen zu verwenden. Auch wenn Monomere aufgrund des Monomeren-Dimeren-Gleichgewichts nachgebildet werden könnten, wird für die folgenden Untersuchungen davon ausgegangen, dass die ermittelten monomeren freien Ligandenkonzentrationen  $[(CIPh)_2POOH]_{\text{mono, frei}}$  aus Tabelle 29 im Zuge der Komplexbildung konstant verbleiben.

Bei der Variation der Ligandenkonzentration kann bei einem sauren Liganden wie  $(CIPh)_2POOH$  (**21**) nicht von einem konstanten pH-Wert im Gleichgewicht ausgegangen werden. Aus diesem Grund wurden vier Extraktionen bei variabler Säurestärke und konstanter Ligandenkonzentration durchgeführt (vgl. Abbildung 47). Nun können die  $\log D_{Nd(III)}$  Werte für einen ausgewählten  $pH_{\text{eq}}$ -Wert (hier  $pH_{\text{eq}} 0,4$ ) mithilfe der ermittelten Regressionsfunktionen bestimmt werden, wobei  $y = \log D_{Nd(III)}$  und  $x = pH_{\text{eq}}$  gilt.

Die auf diese Weise erhaltenen  $\log D_{M(III)}$  Werte können zur Bestimmung der Anzahl an koordinierenden Liganden verwendet werden. Dazu werden die erhaltenen  $\log D_{Nd(III)}$  Werte gegen die freie Monomerenkonzentration aufgetragen (vgl. Gl. 38).

$$\log D_{Nd(III)} = \alpha \log [LH]_{\text{mono, frei}} + 3pH + \log K_{\text{Ex}} \quad \text{Gl. 38}$$

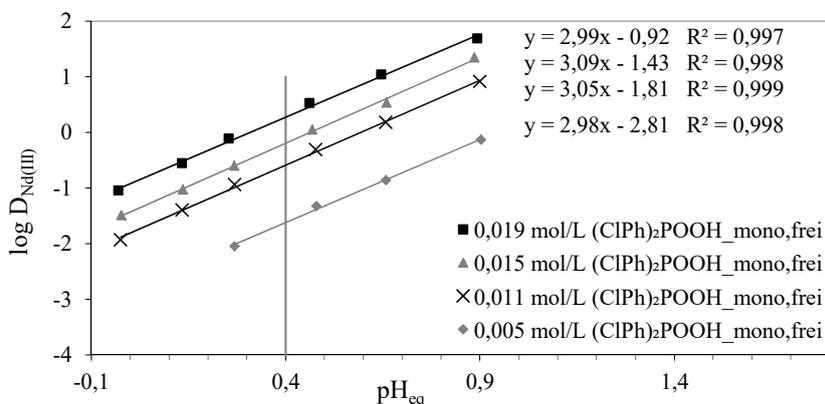


Abbildung 47. Verteilungsverhältnisse von dreiwertigem Neodym nach der Extraktion mit  $(CIPh)_2POOH$  (**21**) aufgetragen gegen den Gleichgewicht-pH-Wert ( $pH_{\text{eq}}$ ).

Org. Phase: 0,01-0,05 mol/L  $(CIPh)_2POOH_{\text{total}}$  (**21**) in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $YCl_3 + LnCl_3$  in variable  $[HCl] + [NaCl]$  ( $Cl^- = 1$  mol/L)  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

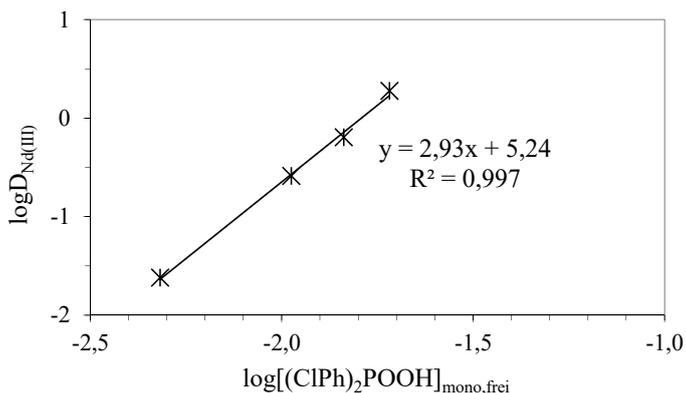


Abbildung 48. Verteilungsverhältnisse von dreiwertigem Neodym nach Subtraktion mit dem dreifachen  $\text{pH}_{\text{eq}}$  Wert nach der Extraktion mit  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) bei  $\text{pH}$  0,4 als Funktion der logarithmischen monomeren freien Ligandenkonzentration.

Org. Phase: 0,01-0,05 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}_{\text{total}}$  (**21**) in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{YCl}_3 + \text{LnCl}_3$  in variable  $[\text{HCl}] + [\text{NaCl}]$  ( $\text{Cl} = 1$  mol/L)  
 Extraktion: 60 min bei  $22^\circ\text{C}$

Wie in Abbildung 48 dargestellt, liefert die Regressionsgerade für Nd(III) eine Steigung von 2,93. Die Steigungen der restlichen Seltenen Erden werden in Abbildung 49 dargestellt.

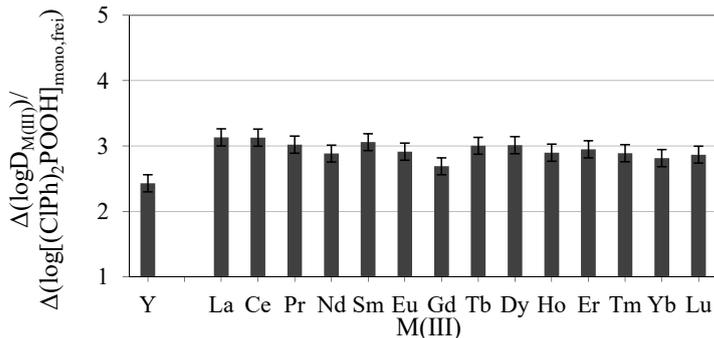


Abbildung 49. Ermittelte Steigungen nach Auftragung des Verteilungsverhältnisses von Seltenen Erden nach der Extraktion mit  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) gegen die monomere Ligandenkonzentration bei  $\text{pH}_{\text{eq}}$  0,4.

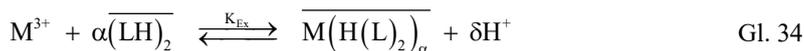
Org. Phase: 0,01-0,05 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}_{\text{total}}$  (**21**) in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{YCl}_3 + \text{LnCl}_3$  in variable  $[\text{HCl}] + [\text{NaCl}]$  ( $\text{Cl} = 1$  mol/L)  
 Extraktion: 60 min bei  $22^\circ\text{C}$

Bevor der Extraktionsmechanismus der Seltenerdextraktion mit  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) vorgestellt wird, werden die erhaltenen Werte aus den Steigungsanalysen dieses Abschnitts in Tabelle 30 gegenübergestellt.

Tabelle 30. Ergebnisübersicht der Steigungsanalysen des (CIPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) Systems aus HCl Medium.

Variable	pH <sub>eq</sub>	[(CIPh) <sub>2</sub> POOH <sub>mono, frei</sub> ]
<b>Konstante Bedingungen</b>	0,05 mol/L (CIPh) <sub>2</sub> POOH	pH <sub>eq</sub> 0,4
M(III)	$\Delta(\log D_{M(III)}) / \Delta(\text{pH}_{\text{eq}})$	$\Delta(\log D_{M(III)}) / \Delta(\log[(\text{CIPh})_2\text{POOH}]_{\text{mono, frei}})$
<b>Y</b>	3,04	2,43
<b>La</b>	3,04	3,13
<b>Ce</b>	3,09	3,13
<b>Pr</b>	3,10	3,14
<b>Nd</b>	3,04	2,93
<b>Sm</b>	3,17	2,93
<b>Eu</b>	3,16	2,91
<b>Gd</b>	3,04	2,69
<b>Tb</b>	3,19	3,00
<b>Dy</b>	3,11	3,01
<b>Ho</b>	3,04	2,90
<b>Er</b>	3,16	2,95
<b>Tm</b>	3,17	2,89
<b>Yb</b>	3,20	2,82
<b>Lu</b>	3,08	2,87

Zu Beginn wurde für das (CIPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) System ein Extraktionsgleichgewicht postuliert, welches erneut in Gl. 34 dargestellt wird. Mittels der Ergebnisse aus Tabelle 30 lässt sich erkennen, dass die Steigungen bei der Auftragung des logarithmierten Verteilungsverhältnisses gegen pH<sub>eq</sub> bei allen Seltenen Erden bei annähernd drei liegen. Somit wird angenommen, dass δ=3 gilt und zur Komplexierung eines Seltenerdions drei Protonen freigesetzt werden.



Bei annähernd drei liegen ebenfalls die Steigungen nach der Auftragung des Verteilungsverhältnisses gegen die monomere freie Ligandenkonzentration (vgl. Tabelle 30). Auch wenn alle Steigungen bei annähernd drei liegen, lässt sich eine gewisse Schwankung erkennen, die auf den Tetradeneffekt zurückführt, welcher für sauerstoffhaltige Liganden wie die Phosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>POOH typisch ist. Aufgrund einer Steigung von drei wird für alle Seltenen Erden angenommen, dass α=3 gilt und dass entsprechend drei Liganddimere zu einem Komplex der Form M(H(L)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> reagieren.

In früheren Studien zum Komplexierungsverhalten von sauerstoffhaltigen phosphororganischen Liganden konnte gezeigt werden, dass abhängig der verwendeten Ligandenkonzentration

on und der Metallbeladung ein gleitender Übergang zwischen dem Komplex der Form  $M(H(L)_2)_3$  und einem Komplex der Form  $M(L)_3$  besteht.<sup>[89,173,174]</sup> In einer früheren Studie zum Komplexierungsverhalten von Nd(III) mit Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (HDEHP) (**30**) lag ab einer initialen Ligandenkonzentration  $>0,002$  mol/L die Komplexform  $M(H(L)_2)_3$  als dominante Spezies vor.<sup>[173]</sup> Die Bildung der Spezies der Form  $M(H(L)_2)_3$  bei höherer Ligandenkonzentration konnte auch durch Studien von Jensen et al.<sup>[170]</sup> anhand von EXAFS und UV Absorptionsspektroskopie eines *f*-Elementkomplexes nachgewiesen werden. Dabei wurde nachgewiesen, dass drei  $H(L)_2$  Moleküle jeweils über Wasserstoffbrückenbindungen dimerisiert vorliegen und als „zweizähniger“ Ligand das Metallion komplexieren (vgl. Abbildung 50).<sup>[170]</sup>

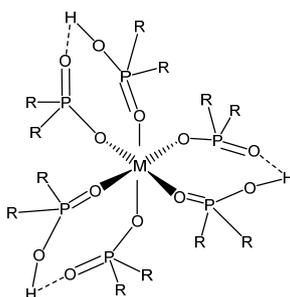


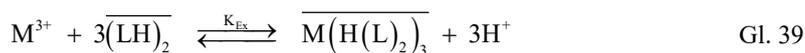
Abbildung 50. Schematische Darstellung des *f*-Elementkomplexes der Form  $M(H(L)_2)_3$  mit Cyanex 272 nachgewiesen durch EXAFS und UV Absorptionsspektroskopie.<sup>[170]</sup>

Neuere Studien von Jensen et al.<sup>[12]</sup> konnten mittels der Neutronenkleinwinkelstreutechnik (engl.: Small-Angle Neutron Scattering, SANS) beweisen, dass bei Erhöhung der Metallbeladung (Metallbeladung  $>30$  % der theoretischen Beladungskapazität) die Bildung einer Komplexspezies der Form  $M_2L_3$  eintritt. Diese  $M_2L_3$  Spezies enthält zwei Metallionen, die über Ligandenbrücken dimerisieren. Die Bildung eines solchen  $M_2L_3$  Komplexes konnte aufgrund einer geringen Metallbeladung während der vorliegenden Steigungsanalysen nicht beobachtet werden.

Unter der Annahme, dass die erste Koordinationssphäre eines Komplexes mit  $(C1Ph)_2POOH$  eine vergleichbare Geometrie wie andere Liganden der Form  $R_2POOH$  – wie z. B. HDEHP (**30**) und Cyanex 272 – zeigt,<sup>[89]</sup> wird entsprechend mit  $(C1Ph)_2POOH$  die Bildung des Komplexes  $M(H(L)_2)_3$  erwartet. Steigungsanalysen von Jensen et al.<sup>[83]</sup> liefern bei der Auftragung des Verteilungsverhältnisses von dreiwertigem Samarium und Europium gegen die monomere Cyanex 272-Konzentration eine Steigung von  $Sm(III)=3,01$  und  $Eu(III)=3,05$ , was im Einklang mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit steht. Zudem konnten Jensen et al.<sup>[83]</sup> auch beobachten, dass jedes Liganddimer ein Proton freisetzt, welches ebenfalls für das postulierte

Gleichgewicht in Gl. 34 spricht. Nichtsdestotrotz zeigt sich, dass die Formulierung einer korrekten Extraktionsgleichung maßgeblich von der Metallionen- und Ligandenkonzentration und des Aggregationsgrads des verwendeten Liganden abhängt. Da mit zunehmender Ligandenkonzentration die Neigung zur Dimerisierung zunimmt, muss zur Formulierung eines korrekten Extraktionsgleichgewichts – wie in der vorliegenden Arbeit – die Ligandenaggregation berücksichtigt werden.

Die bereits dargestellte Komplexstruktur in Abbildung 50 weist darauf, dass der  $M(H(L)_2)_3$  Komplex über eine Koordinationszahl von  $CN_{(CIPh)_2POOH}=6$  verfügt. Für Lanthanidionen wurden bereits Koordinationszahlen von  $CN=3-12$  beobachtet, wobei voluminöse Liganden eher Komplexe mit einer geringen Koordinationszahl bilden.<sup>[23]</sup> Auch wenn die Koordinationszahl von  $CN=8$  die häufigste in Lanthanidkomplexen darstellt, ist eine Koordinationszahl von  $CN=6$  nicht unüblich.<sup>[23,175]</sup> Nachdem die Unbekannten  $\alpha$  und  $\delta$  bestimmt worden sind, kann das Gleichgewicht in Gl. 39 für die Seltenerdextraktion mit  $(CIPh)_2POOH$  (**21**) angenommen werden.



**Thermodynamische Studien des  $(CIPh)_2POOH$  Extraktionssystems** – Dieses erhaltene Extraktionsgleichgewicht kann nun verwendet werden, um thermodynamische Daten zu ermitteln. Dazu werden im Folgenden Extraktionen in einem Bereich zwischen 30°C und 65°C aufgenommen. Alle restlichen Extraktionsbedingungen (Konzentrationen, Säurestärken, Extraktionsdauer, etc) verblieben konstant, so dass temperaturabhängige Verteilungsverhältnisse erhalten wurden. Diese Verteilungsverhältnisse können in das umgeformte logarithmierte Massenwirkungsgesetz in Gl. 40 eingesetzt werden, um  $\log K_{Ex}$  Werte zu berechnen. Dazu wurden die  $pH_{eq}$ -Werte durch eine titrimetrische Analyse der Protonenkonzentration bestimmt und lagen bei  $pH_{eq}=-0,01$ . Die monomere freie  $(CIPh)_2POOH$  Konzentration einer 0,05 mol/L Ligandenlösung wurde bereits berechnet und liegt bei 0,023 mol/L. Für die Unbekannte  $\alpha$  werden die bereits ermittelten Werte aus Tabelle 30 eingesetzt. Bei den folgenden Untersuchungen wird vorausgesetzt, dass durch die Temperaturerhöhung keine Änderungen der Komplexstöchiometrie hervorgerufen wird und die Wärmekapazität des System im beobachteten Temperaturbereich konstant verbleibt.<sup>[176]</sup> Die Extraktionskonstanten  $K_{Ex, M(III)}$  bei allen neun Temperaturen können Tabelle 31 entnommen werden.

$$\log K_{Ex, M(III)} = \log D_{M(III)} + 3pH - \alpha \log [LH]_{\text{mono, frei}} \quad \text{Gl. 40}$$

Tabelle 31. Berechnete Extraktionskonstanten  $K_{\text{Ex, M(III)}}$  der Extraktion von Seltenen Erden mit  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (**21**) in Toluol bei Variation der Temperatur (Temp.).

Temp. [°C] Temp. [K] 1000/Temp. [K <sup>-1</sup> ]	<b>log <math>K_{\text{Ex, M(III)}}</math></b>							
	30	35	40	45	50	55	60	65
	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15	328,15	333,15	338,15
	3,30	3,25	3,19	3,14	3,09	3,05	3,00	2,96
<b>M(III)</b>								
<b>Y</b>	6,46	6,58	6,49	6,42	6,38	6,47	6,31	6,31
<b>La</b>	2,64	2,79	2,62	2,50	2,49	2,35	2,29	2,16
<b>Ce</b>	3,20	3,35	3,19	3,08	3,08	3,05	3,00	2,92
<b>Pr</b>	3,36	3,52	3,37	3,28	3,29	3,28	3,23	3,18
<b>Nd</b>	3,05	3,20	3,07	3,00	3,01	3,01	2,96	2,92
<b>Sm</b>	4,08	4,25	4,13	4,07	4,08	4,07	4,02	3,98
<b>Eu</b>	4,42	4,59	4,47	4,41	4,40	4,40	4,35	4,31
<b>Gd</b>	4,23	4,40	4,28	4,21	4,21	4,21	4,16	4,12
<b>Tb</b>	5,50	5,67	5,54	5,46	5,44	5,45	5,38	5,38
<b>Dy</b>	5,95	6,10	5,98	5,90	5,88	5,92	5,82	5,83
<b>Ho</b>	6,06	6,21	6,10	6,02	6,02	6,06	5,92	5,94
<b>Er</b>	6,44	6,59	6,50	6,42	6,40	6,48	6,34	6,37
<b>Tm</b>	6,91	7,06	6,98	6,89	6,89	7,01	6,79	6,83
<b>Yb</b>	6,81	6,99	6,90	6,83	6,82	6,90	6,75	6,79
<b>Lu</b>	7,19	7,37	7,26	7,20	7,17	7,32	7,11	7,17

Mithilfe dieser Extraktionskonstanten ( $K_{\text{Ex}}$ ) lassen sich thermodynamische Daten wie die Änderung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$ , die Änderung der Entropie  $\Delta S$  und die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G$  des  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (**21**) Extraktionssystem ermitteln. Als Grundlage zur Bestimmung der thermodynamischen Daten wird die Gibbs-Helmholtz Gleichung (vgl. Gl. 41) verwendet.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gl. 41}$$

$\Delta G$  = Änderung der Gibbs-Energie;  
 $\Delta H$  = Änderung der Enthalpie  
 $\Delta S$  = Änderung der Entropie

Zur Bestimmung der Änderung der Gibbs-Energie für eine chemische Reaktion wird zudem die Van't Hoff Gleichung aus Gl. 42 herangezogen.<sup>[177]</sup>

$$\ln K_{\text{Ex, M(III)}} = - \frac{\Delta G}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 42}$$

$R$  = universelle Gaskonstante;  $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $T$  = Temperatur; Einheit Kelvin (K), ( $0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$ )  
 $\ln K_{\text{Ex}}$  = natürlicher Logarithmus der Extraktionsgleichgewichtskonstante

Nun lässt sich in Gl. 42 für  $\Delta G$  die Gibbs-Helmholtz Gleichung einfügen. Somit wird die Beziehung in Gl. 43 erhalten, die zur weiteren Auswertung in der Form von Gl. 44 geschrieben wird.

$$\ln K_{\text{Ex, M(III)}} = - \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{R \cdot T} \quad \text{Gl. 43}$$

Nach Umformung:

$$\ln K_{\text{Ex, M(III)}} = - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad \text{Gl. 44}$$

Das Logarithmieren von Gl. 44 führt zu dem linearen Zusammenhang in Gl. 45. Laut Gl. 45 liefert die Auftragung der  $\log K_{\text{Ex}}$  Werte gegen die reziproke Temperatur einen Zusammenhang, über dessen Steigung und dessen Achsenabschnitt die beiden Unbekannten  $\Delta H$  und  $\Delta S$  berechnet werden können. In Abbildung 51 wird diese Auftragung dargestellt.

$$\log K_{\text{Ex, M(III)}} = - \frac{\Delta H}{\ln(10) \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{\ln(10) \cdot R} \quad \text{Gl. 45}$$

Zur Umrechnung des natürlichen Logarithmus  $\ln$  mit der Basis  $e$  (Eulersche Zahl,  $e \approx 2,718$ ) in den dekadischen Logarithmus  $\log$  mit der Basis 10, wird der Zusammenhang in Gl. 46 verwendet.

$$\log(x) = \frac{\ln(x)}{\ln(10)} \approx 2,303 \quad \text{Gl. 46}$$

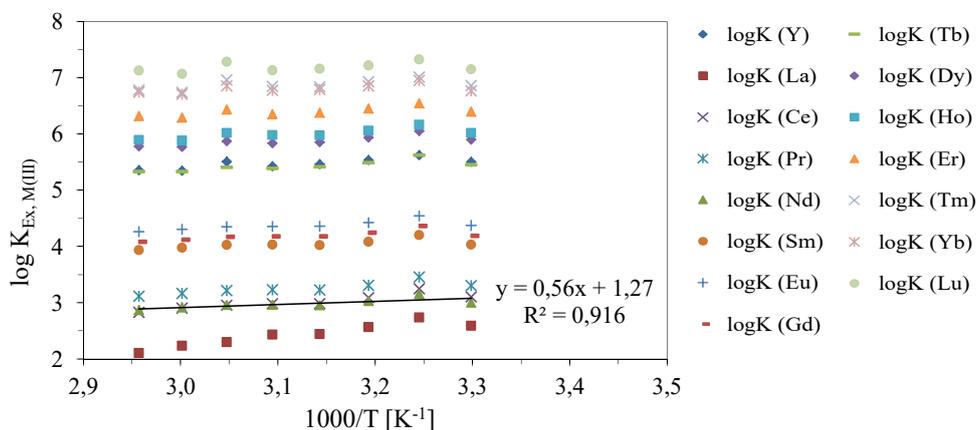


Abbildung 51. Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{Ex, M(III)}}$  der Extraktion von Seltenen Erden mit  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (21) aufgetragen gegen die reziproke Temperatur.

Org. Phase: 0,05 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (21) in Toluol  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{YCl}_3 + \text{LnCl}_3$  in 1 mol/L HCl  
 Extraktion: 60 min bei 30°C bis 65°C

Nach Bestimmung von Regressionsfunktionen anhand der in Abbildung 51 dargestellten Datenpunkte, können für jedes Seltenerdelement  $\Delta H$ - und  $\Delta S$ -Werte berechnet werden. Zu dieser Berechnung werden Gl. 47 und Gl. 48 verwendet, wobei  $m$  für die Steigung und  $b$  für den Achsenabschnitt der jeweiligen Regressionsfunktionen steht.

$$\Delta H = m \cdot -\ln(10) \cdot R \quad \text{Gl. 47}$$

$$\Delta S = b \cdot \ln(10) \cdot R \quad \text{Gl. 48}$$

Aus den ermittelten  $\Delta H$  und  $\Delta S$  kann durch Zuhilfenahme der Gibbs-Helmholtz Gleichung (vgl. Gl. 41) die  $\Delta G$  Werte berechnet werden. Alle zur Berechnung verwendeten Steigungen und Achsenabschnitte und alle ermittelten thermodynamischen Daten werden in Tabelle 32 dargestellt. Die ermittelten thermodynamischen Daten sind in Abbildung 52 für alle Seltenen Erden aufgetragen.

Die Enthalpieänderung  $\Delta H$  ist bei allen Elementen  $<0$  kJ/mol, was auf eine exotherme Extraktionsreaktion bei allen Seltenen Erden hindeutet.  $\Delta H$  ist für leichte Lanthanide (La-Pr) deutlich negativer mit bis zu -31,12 kJ/mol als bei den schwereren Elementen, für die  $\Delta H$  zwischen -9,02 kJ/mol und -5,93 kJ/mol liegt.

Die Änderung der Entropie  $\Delta S$  ist laut Tabelle 24 für das leichteste Lanthanid La(III) deutlich negativ, wobei Ce(III) und die restlichen Metallionen mit Zunahme der Lanthanidenordnungs-zahl stätig positivere  $\Delta S$  Werte zeigen. Auch in Abbildung 52 lässt sich ein deutlicher Sprung von La(III) zu Ce(III) erkennen. Dieser könnte darauf hindeuten, dass die 4f-Elektronen der Lanthanidionen einen entscheidenden Einfluss auf die Metall-Ligand Wechselwirkung ausüben. Denn beginnend bei Cer wird das 4f-Orbital sukzessive aufgefüllt und der Ionenradius reduziert. Die geringere räumliche Ausdehnung der Elektronenhülle schwererer Lanthanidionen im Vergleich zu leichteren spielt eine entscheidende Rolle. Unter der Annahme, dass das Kation beim Übergang in die organische Phosphinsäure-Phase völlig dehydriert wird,<sup>[21,178,179]</sup> wird erwartet, dass der Entropiebeitrag auf die Dehydratation des Lanthanidkations zurückzuführen ist. Aufgrund einer voluminöseren Hydrathülle von leichteren Lanthaniden (größerer Ionenradius) (La-Nd) geht die Dehydratation des Seltenerdions auf Kosten der Bildung des Komplexes in der organischen Phase, woraus insgesamt ungünstig geringe Entropiebeiträge (-48,28 bis 25,67 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) resultieren. Mit zunehmender Lanthanidenordnungs-zahl steigt die Entropieänderung bis auf 121,21 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> an. Die Entropieänderung ist für schwerere Elemente (Pr-Lu) (geringerer Ionenradius) höher, was vermutlich durch den Verlust einer kompakteren Hydratationshülle hervorgerufen wird.<sup>[21,64,176]</sup>

## Stöchiometrie der extrahierten Komplexspezies

Tabelle 32. Ermittelte Steigungen (m) und Achsenabschnitte (b) nach der Auftragung von  $\log K_{\text{Ex, M(III)}}$  gegen die reziproke Temperatur und daraus berechnete thermodynamische Größen bei 22°C.

M(III)			$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	$-T \Delta S$
	m	b	kJ/mol	J/(mol·K)	kJ/mol	kJ/mol
<b>Y</b>	0,61	4,53	-11,67	88,08	-37,67	-26,00
<b>La</b>	1,63	-2,60	-31,12	-48,28	-16,87	14,25
<b>Ce</b>	0,99	0,00	-19,05	0,05	-19,06	-0,01
<b>Pr</b>	0,74	1,01	-14,15	20,70	-20,26	-6,11
<b>Nd</b>	0,56	1,27	-10,80	25,67	-18,38	-7,58
<b>Sm</b>	0,47	2,61	-9,02	51,49	-24,21	-15,20
<b>Eu</b>	0,53	2,76	-10,17	54,30	-26,19	-16,03
<b>Gd</b>	0,52	2,59	-10,05	50,97	-25,09	-15,04
<b>Tb</b>	0,63	3,52	-11,98	68,91	-32,32	-20,34
<b>Dy</b>	0,60	4,06	-11,41	79,19	-34,78	-23,37
<b>Ho</b>	0,58	4,22	-11,15	82,31	-35,44	-24,29
<b>Er</b>	0,46	5,01	-8,78	97,38	-37,52	-28,74
<b>Tm</b>	0,43	5,57	-8,28	108,04	-40,17	-31,89
<b>Yb</b>	0,33	5,83	-6,25	113,06	-39,62	-33,37
<b>Lu</b>	0,31	6,26	-5,93	121,21	-41,71	-35,77

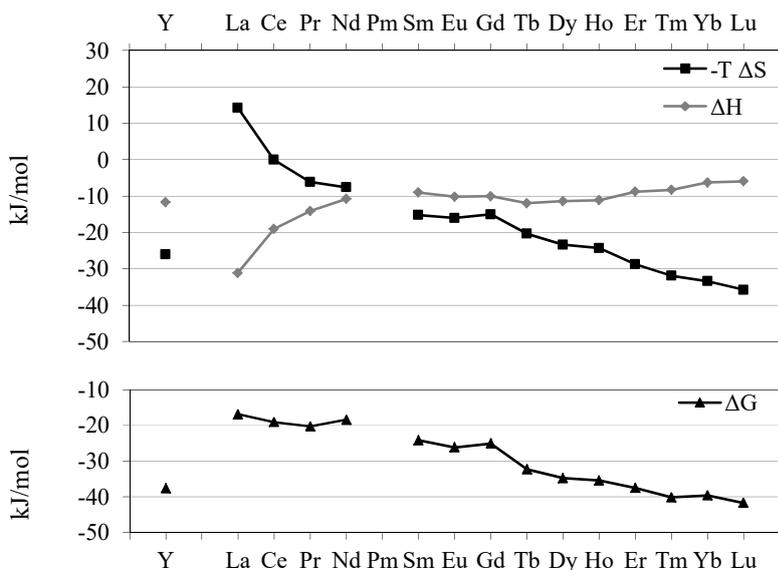


Abbildung 52. Darstellung berechneter thermodynamischer Größen der Extraktion von Seltenen Erden mit  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (21)

Org. Phase: 0,05 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (21) in Toluol

Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{YCl}_3 + \text{LnCl}_3$  in 1 mol/L HCl

Extraktion: 60 min bei 30°C bis 65°C

Die Gibbs-Energie  $\Delta G$  der Extraktionsreaktion mit  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (**21**) fällt in Abbildung 52 von La(III) ( $\Delta G_{\text{La}}=-16,87$  kJ/mol) bis Lu(III) ab ( $\Delta G_{\text{Lu}}=-41,71$  kJ/mol). Zudem lässt die Auftragung der Gibbs-Energie  $\Delta G$  gegen die Lanthanidenreihe eine Wellenform erkennen, bei dem die  $\Delta G$ -Werte entlang der Lanthanidenreihe in vier Gruppen eingeteilt werden können. Eine solche Wellenform wurde bereits in Extraktionsstudien mit  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  beobachtet und wird Tetradeffekt genannt, welcher für eine hohe Selektivität bei bestimmten Lanthanidenpaaren verantwortlich ist.

Im Folgenden wird untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen den  $\Delta G$ -Werten und der Selektivität des Extraktionssystems mit  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  besteht. Dazu wird die Differenz der Gibbs-Energieänderung benachbarter Lanthanidenpaare ( $\Delta(\Delta G)_{\text{Ln2/Ln1}}$ ) gebildet und in Tabelle 33 und Abbildung 53 mit Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare  $\text{SF}_{\text{Ln2/Ln1}}$  verglichen. In Abbildung 53 ist insgesamt nur bei wenigen Lanthanidenpaaren ein Zusammenhang zwischen der Höhe der  $\Delta(\Delta G)$  Werte und der Höhe der SF Werte erkennbar. Bei den mittelschweren Pärchen Gd/Tb, Tb/Dy und Dy/Ho lässt sich eine bedingte Übereinstimmung erkennen, bei denen die  $\Delta(\Delta G)$  Werten wie auch die SF-Werte mit zunehmender Ordnungszahl sinken. Ein linearer Zusammenhang liegt hier nicht vor. Angesichts dieser Befunde kann keine Korrelation zwischen den thermodynamischen Daten und den Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare festgestellt werden.

Tabelle 33. Vergleich der thermodynamischen Daten mit den Abtrennfaktoren SF. ( $\Delta G_{\text{Ln1}}-\Delta G_{\text{Ln2}}=\Delta(\Delta G)$ )

	(La/Ce)	(Ce/Pr)	(Pr/Nd)	(Sm/Eu)	(Eu/Gd)	(Gd/Tb)	(Tb/Dy)	(Dy/Ho)	(Ho/Er)	(Er/Tm)	(Tm/Yb)	(Yb/Lu)
$\Delta(\Delta G)_{\text{Ln2/Ln1}}$	2,62	0,77	1,88	1,98	1,10	7,23	2,46	0,66	2,08	2,64	0,55	2,09
$\text{SF}_{\text{Ln2/Ln1}}^*$	3,19	1,45	1,20	2,35	1,26	5,93	2,55	2,12	1,26	3,59	1,71	1,25

\*aus Tabelle 13 (Abschnitt 5.1.2)

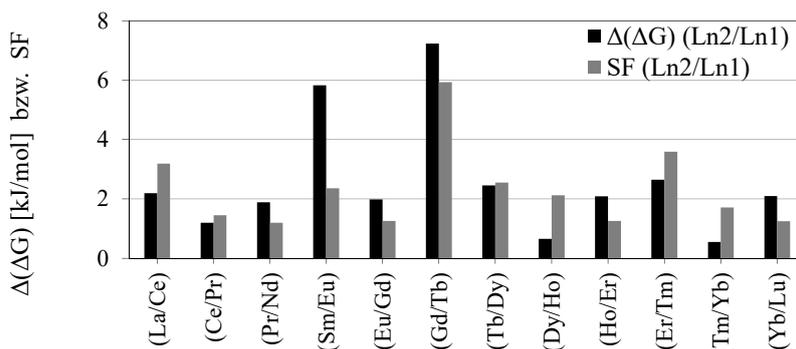


Abbildung 53. Differenz der Gibbs-Energieänderung benachbarter Lanthanidenpaare ( $\Delta(\Delta G)_{\text{Ln2/Ln1}}$ ) und Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare  $\text{SF}_{\text{Ln2/Ln1}}$ .

#### **5.2.4 Speziation der Eu(III)-(CIPh)<sub>2</sub>POOH bzw. -(CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH Komplexspezies mittels TRLFS**

Die Ergebnisse der Steigungsanalysen mit dem Liganden (CIPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) aus Abschnitt 5.2.3 deuten darauf hin, dass zur Komplexierung eines Seltenerdions drei Liganddimere benötigt werden und ein Komplex der Form M(H(L)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> gebildet wird. Diese ermittelte Komplexspezies wird im Folgenden mittels der zeitaufgelösten Laserfluoreszenzspektroskopie (engl. Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFS) verifiziert. Da aufgrund der Konfiguration der *f*-Elektronen nur einige Lanthanide besonders starke Fluoreszenzemissionen zeigen,<sup>[122]</sup> wird Eu(III) zur laserspektroskopischen Untersuchung eingesetzt. Bei TRLFS-Titrationsexperimenten werden vergleichsweise geringe Ligandenkonzentrationen im  $\mu\text{mol}$  bis  $\text{mmol}$ -Bereich eingesetzt, so dass die Bildung eines ML<sub>3</sub> Komplexes erwartet wird. Um den Einfluss von unterschiedlichen elektronenziehenden Gruppen des Liganden auf die Stöchiometrie des Eu(III)-Komplexes zu untersuchen, wird der methylsubstituierte Ligand (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH (**19**) parallel untersucht. Zudem wird auf Basis von Lebensdauermessungen ein möglicher Einfluss von HCl oder HClO<sub>4</sub> auf die Eu(III) Komplexe beschrieben.

Da aromatische Liganden eine Absorption im ultravioletten Wellenlängenbereich zeigen können,<sup>[180,181]</sup> musste zunächst sichergestellt werden, dass die Eu(III) Anregungsenergie von 394 nm nicht von den verwendeten Liganden **21** oder **19** absorbiert wird. UV-Vis spektroskopische Voruntersuchungen zeigten bei Wellenlängen im Bereich zwischen 190 nm und 300 nm für Ligand **21** und zwischen 195 nm und 290 nm für Ligand **19** eine Absorption. Da beide Liganden unterhalb der Wellenlänge der Eu(III) Anregungsenergie eine Absorption zeigen, sind **21** und **19** grundsätzlich zur spektroskopischen Untersuchung von Eu(III)-Komplexen geeignet.

Zur Bestimmung der Stöchiometrie des Eu(III)-(CIPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) Komplexes und des Eu(III)-(CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH (**19**) Komplexes wurden **21** oder **19** mit Eu(III) in Methanol in einem einphasigen Titrationsexperiment laserfluoreszenzspektroskopisch untersucht. Dazu wurden beide Liganden in Methanol gelöst und je in eine salzsaure Eu(III)chlorid Lösung mit initialer Europiumkonzentration von  $[\text{Eu(III)}]_{\text{initial}}=10^{-6}$  mol/L und mit einer HCl Konzentration von  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L titriert. Die Bestimmung optimaler Titrationsbedingungen wurde durch Vorversuche ermittelt. Hierbei wurde festgestellt, dass das Gleichgewicht der Komplexierung von Eu(III) mit (CIPh)<sub>2</sub>POOH und von Eu(III) mit (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH innerhalb der ersten 10 Minuten erreicht wird. Ein mittlerer pH-Wert von pH 2,3 ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L HCl) begünstigt die Eu(III)-(CIPh)<sub>2</sub>POOH-Komplexierung und unterdrückt gleichzeitig die Kolloidbildung bis zu

einer Ligandenkonzentration von  $4,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L bei  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  und von  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mol/L bei  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$ .

Die Veränderung der Emissionsspektren von Eu(III) in Abhängigkeit von der jeweiligen Ligandenkonzentration ist in Abbildung 54 und in Abbildung 55 dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit sind alle Fluoreszenzspektren auf das gleiche Flächenintegral normiert. Die aus dem  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ -Übergang resultierende Bande der Eu(III)-Solventspezies ( $\text{Eu}(\text{solv})^{3+}$ ) zeigt in Abwesenheit eines Liganden zwei Emissionsmaxima bei 690,2 nm und 698,4 nm. Nach sukzessiver Erhöhung der Konzentration von  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (**21**) treten drei neue deutlich sichtbare Emissionsmaxima bei 685,0 nm, 702,2 nm und 704,8 nm auf. Emissionsbanden mit vergleichbaren Maxima bilden sich bei der Zugabe von  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  (**19**) ( $\lambda_{\text{max}}=685,7$  nm, 702,1 nm und 704,3 nm). Zudem lassen sich bei beiden Komplexen kleinere Banden in Bereichen um 676 nm, 688 nm, 693 nm und 710 nm erkennen. Damit besteht sowohl eine bathochrome als auch hypsochrome Verschiebung während gleichzeitig die Intensität der Emissionsbanden der Eu(III)-Solvensspezies absinkt. Die Bandenverschiebungen von nur wenigen Wellenlängen ( $\Delta\lambda=3-7$  nm) lassen auf eine geringe Ligandenfeldaufspaltung des angeregten  ${}^5\text{D}_0$  Zustandes schließen.

Infolge der ansteigenden Konzentration von  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  (**21**) oder  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  (**19**) erfolgt eine sichtbare Kolloidbildung. Zum einen beeinflusst die Streuung an den Kolloiden die Detektion der Fluoreszenz, so dass große Intensitätsverluste auftreten. Zum anderen kann nach einer Kolloidbildung nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die reale Ligandenkonzentration in Lösung der berechneten Konzentration entspricht, was schließlich zum Messabbruch geführt hat. Aus diesem Grund wird angenommen, dass das zuletzt aufgenommene Emissionsspektrum in Abbildung 54 und Abbildung 55 ein gemischtes Spektrum ist, welches neben der gebildeten Eu(III)-Komplexspezies auch Anteile des Fluoreszenzspektrums der Eu(III)-Solvensspezies enthält. Da das Spektrum einer reinen Eu(III)-Komplexspezies nicht vorliegt, dieses jedoch zur quantitativen Auswertung benötigt wird, wurde dieses aus gemessenen Emissionsbanden mittels Peakentfaltung dekonvuliert. Hierzu wird von einem gemessenen Emissionsspektrum schrittweise die Emissionsbande des Eu(III)-Solvensspezies subtrahiert bis die Emissionsbande der Eu(III)-Komplexspezies übrig bleibt. Dieses neue Spektrum, welches auf diese Weise erhalten wurde, wird in Abbildung 54 und Abbildung 55 als „Differenz“ bezeichnet.

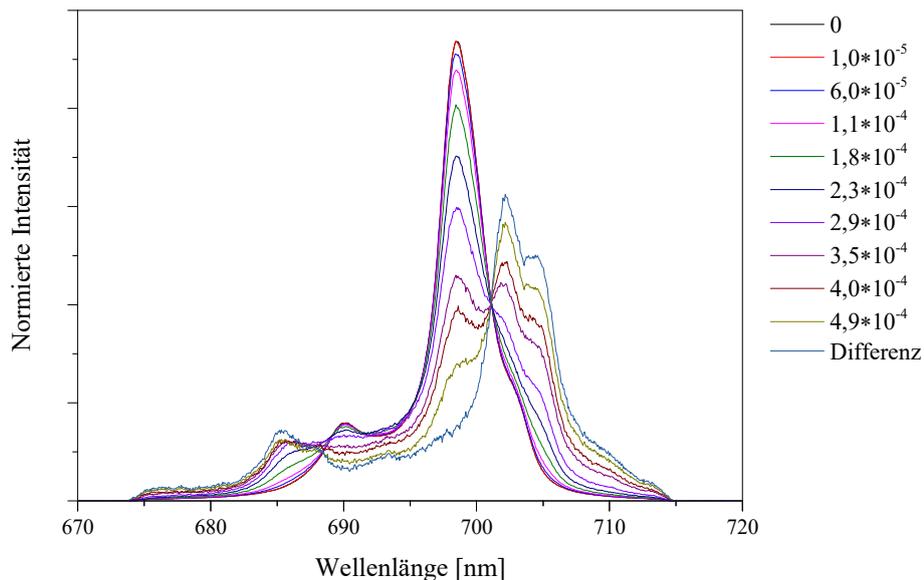


Abbildung 54. Normiertes Fluoreszenzspektrum von Eu(III) mit zunehmender Konzentration von (ClPh)<sub>2</sub>POOH (21) in mol/L gelöst in Methanol und 5·10<sup>-3</sup> mol/L HCl. [Eu(III)]<sub>initial</sub>=10<sup>-6</sup> mol/L.

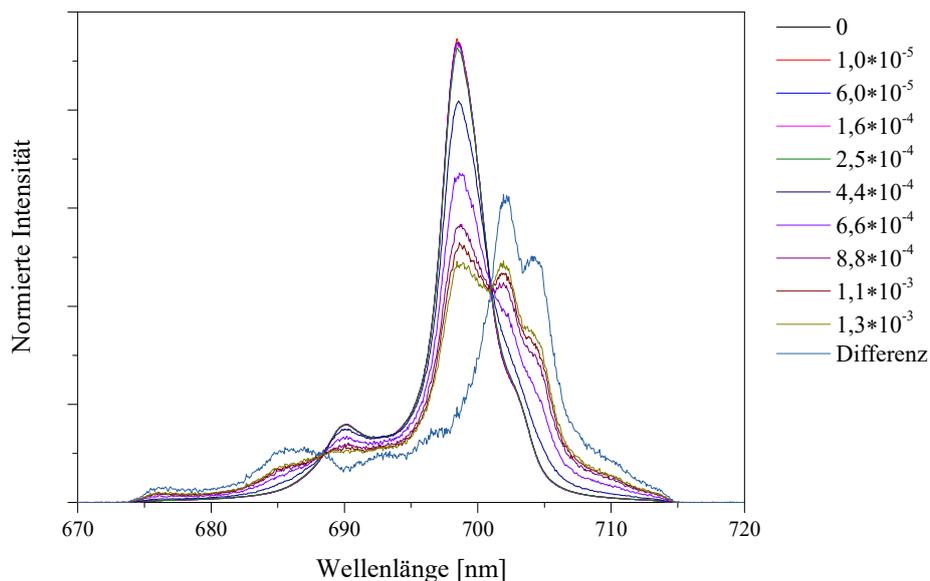


Abbildung 55. Normiertes Fluoreszenzspektrum von Eu(III) mit zunehmender Konzentration von (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH (19) in mol/L in Methanol und 5·10<sup>-3</sup> mol/L HCl. [Eu(III)]<sub>initial</sub>=10<sup>-6</sup> mol/L.

Die Zunahme der Ligandenkonzentration mit fortschreitender Titration kann zur Aggregation (Dimerenbildung) des Liganden führen, die für sauerstoffhaltige Liganden wie **21** und **19** deutlich ausgeprägt ausfallen kann. Im TRLFS Experiment wurden insgesamt geringe Ligandenkonzentrationen von maximal  $4,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L im Titrationsexperiment mit **21** und von maximal  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mol/L mit **19** verwendet. Aufgrund dieser niedrigen Konzentrationen ist nicht von einer Aggregation der Liganden auszugehen. Mithilfe von Gl. 28 (vgl. Abschnitt 5.2.1) wurde die Monomerenkonzentration von **21** berechnet, welche bei der höchsten eingesetzten Ligandengesamtkonzentration noch bei 98 % liegt. Bei weiterer Verdünnung der Ligandenlösung steigt die Monomerenkonzentration noch weiter an. Der Aggregationsgrad von **19** wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt. Es wird davon ausgegangen, dass beide Liganden **21** und **19** aufgrund gleicher funktioneller Gruppen einen vergleichbaren Dimerisierungsgrad zeigen. Infolgedessen wird angenommen, dass die Monomerenkonzentration von **19** ebenfalls wie bei **21** sehr hoch ist. Andererseits bewirken die niedrigen Ligandenkonzentrationen, dass die Liganden im Vergleich zu Eu(III) nicht in einem deutlichen Überschuss vorliegen. Daher wird aus der Ligandengesamtkonzentration die freie Ligandenkonzentration berechnet. Zur Berechnung wird Gl. 36 (vgl. Abschnitt 5.2.3) verwendet. Die verwendeten und berechneten Konzentrationen von **21** und **19** sind in Tabelle 34 dargestellt. Die logarithmierten freien Ligandenkonzentrationen  $\log[21]_{\text{total, frei}}$  und  $\log[19]_{\text{total, frei}}$  werden für die Speziation eingesetzt.

Tabelle 34. Ligandengesamtkonzentrationen  $[LH]_{\text{total}}$  und freie Ligandenkonzentrationen  $[LH]_{\text{total, frei}}$  von  $(CPh)_2POOH$  (**21**) und von  $(CH_3Ph)_2POOH$  (**19**).

$(CPh)_2POOH$ ( <b>21</b> )			$(CH_3Ph)_2POOH$ ( <b>19</b> )		
$[21]_{\text{total}}$ [mol/L]·10 <sup>-3</sup>	$[21]_{\text{total, frei}}^*$ [mol/L]·10 <sup>-3</sup>	$\log[21]_{\text{total, frei}}$	$[19]_{\text{total}}$ [mol/L]·10 <sup>-3</sup>	$[19]_{\text{total, frei}}^*$ [mol/L]·10 <sup>-3</sup>	$\log[19]_{\text{total, frei}}$
<b>0,010</b>	0,007	-5,17	<b>0,010</b>	0,007	-5,17
<b>0,060</b>	0,056	-4,25	<b>0,060</b>	0,056	-4,25
<b>0,109</b>	0,106	-3,98	<b>0,157</b>	0,154	-3,81
<b>0,177</b>	0,174	-3,76	<b>0,253</b>	0,250	-3,60
<b>0,234</b>	0,231	-3,64	<b>0,440</b>	0,437	-3,36
<b>0,291</b>	0,288	-3,54	<b>0,663</b>	0,660	-3,18
<b>0,347</b>	0,344	-3,46	<b>0,876</b>	0,873	-3,06
<b>0,403</b>	0,400	-3,40	<b>1,079</b>	1,077	-2,97
<b>0,494</b>	0,491	-3,31	<b>1,274</b>	1,271	-2,90

\*Berechnet mit Gl. 36

Zur quantitativen Auswertung der Emissionsspektren der Titrationsexperimente wird die Peakentfaltung verwendet. Dabei werden alle Emissionsspektren als Linearkombination aus den Spektren der einzelnen Eu(III)-Ligand-Spezies betrachtet. Deren Anteile am kombinierten Spektrum werden variiert, um das gemessene Spektrum möglichst exakt zu beschreiben.<sup>[135]</sup>

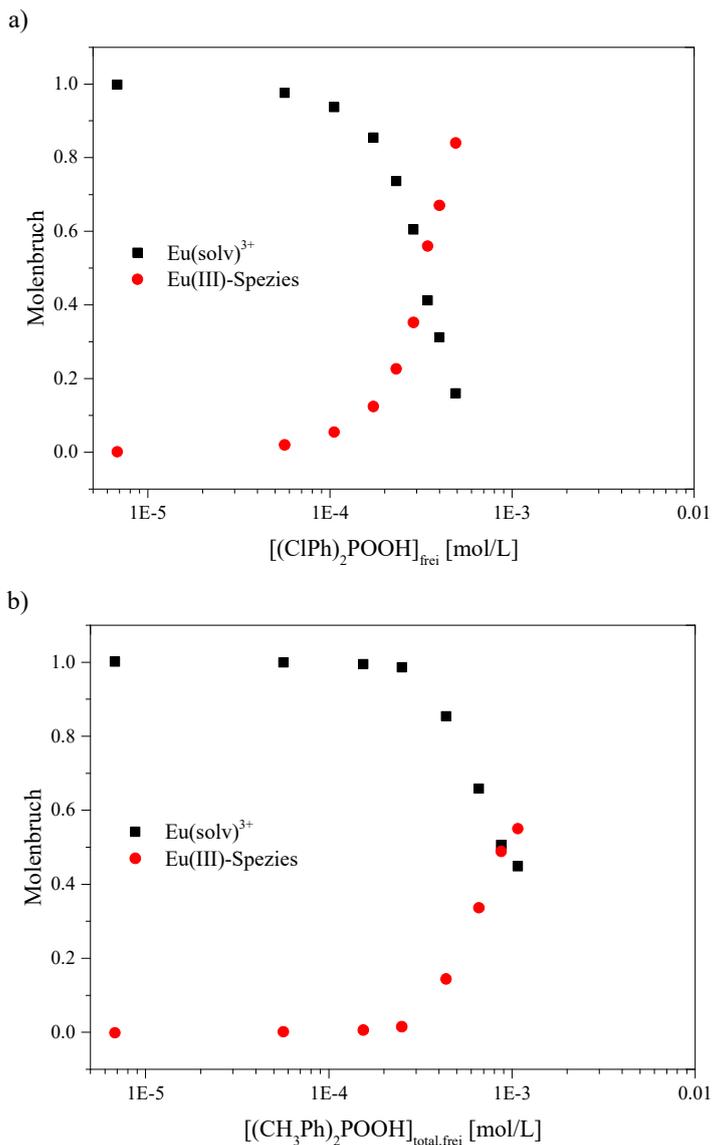
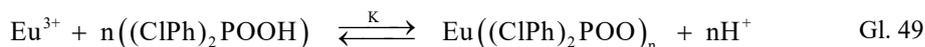


Abbildung 56. Speziesverteilung von  $\text{Eu}(\text{solvent})^{3+}$  und  $\text{Eu}(\text{III})$  als Funktion a) der freien  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) Konzentration in Methanol und  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L HCl und b) der freien  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  (**19**) Konzentration in Methanol und  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L HCl;  $[\text{Eu}(\text{III})]_{\text{initial}} = 10^{-6}$  mol/L.

Durch das Verfahren der Peakentfaltung werden die Flächenanteile der verschiedenen Spezies bestimmt und in relativer Konzentration als Molenbrüche angegeben. (Definition des Molenbruchs siehe Gl. 19, Seite 63) Die mittels Peakentfaltung ermittelte Speziesverteilungen in Abbildung 56a und Abbildung 56b verdeutlichen die Abnahme der  $\text{Eu}(\text{III})$ -Solvensspezies bei gleichzeitiger Bildung jeweils nur einer Komplexspezies. Hier lässt sich erkennen, dass für eine Komplexierung mit  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  (**19**) eine höhere Ligandenkonzentration nötig ist.

Rückschlüsse auf die Stöchiometrie der gebildeten Eu(III)-Komplexspezies lassen sich über die im Folgenden beschriebene Steigungsanalyse ziehen. Das Ziel der Steigungsanalysen ist es, die Unbekannte  $n$  des in Gl. 49 gezeigten Gleichgewichts zu ermitteln. Die Stabilitätskonstante  $K$  definiert sich entsprechend nach Gl. 50, welche durch Logarithmieren und mathematische Umformungen zum Zusammenhang in Gl. 51 führt.



$$K = \frac{[\text{Eu}((\text{CIPh})_2\text{POO})_n][\text{H}^+]^n}{[\text{Eu}^{3+}][(\text{CIPh})_2\text{POOH}]^n} \quad \text{Gl. 50}$$

$$\log\left(\frac{[\text{Eu}((\text{CIPh})_2\text{POO})_n]}{[\text{Eu}^{3+}]}\right) = n\log[(\text{CIPh})_2\text{POOH}] + \log K \quad \text{Gl. 51}$$

Eine Auftragung des logarithmierten Komplexspeziesverhältnisses  $\log([\text{Eu}((\text{CIPh})_2\text{POO})_n]/[\text{Eu}^{3+}])$  gegen die logarithmierte freie Ligandenkonzentration wird in Abbildung 57 dargestellt. Laut Gl. 51 entspricht die Steigung dieser Auftragung der Unbekannten  $n$ . Diese doppelt logarithmische Auftragung liefert nach Abbildung 57a für  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  (**21**) eine Steigung von  $\Delta y/\Delta x=2,9$  und nach Abbildung 57b für  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  (**19**) eine Steigung von  $\Delta y/\Delta x=3,0$ . Da beide Steigungen bei annähernd drei liegen, deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass **21** und **19** unter den verwendeten Bedingungen 1:3 Komplexe bilden.

Zur Ermittlung von thermodynamischen Daten müssen aus den Eu(III)-Ligand-Spektren FI-Faktoren bestimmt werden, um die durch Peakentfaltung erhaltenen Flächenverhältnisse in Eu(III)-Spezieskonzentrationen umzurechnen. Da die  ${}^7\text{F}_4$ -Bande der reinen  $\text{Eu}((\text{CIPh})_2\text{POO})_3$ - bzw.  $\text{Eu}((\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POO})_3$ -Spezies aufgrund der Kolloidbildung nicht gemessen sondern nur als Differenz erhalten wurde, können diese Spektren nicht für die Bestimmung von FI-Faktoren verwendet werden. Aus diesem Grund können keine  $\log\beta$ -Werte berechnet werden.

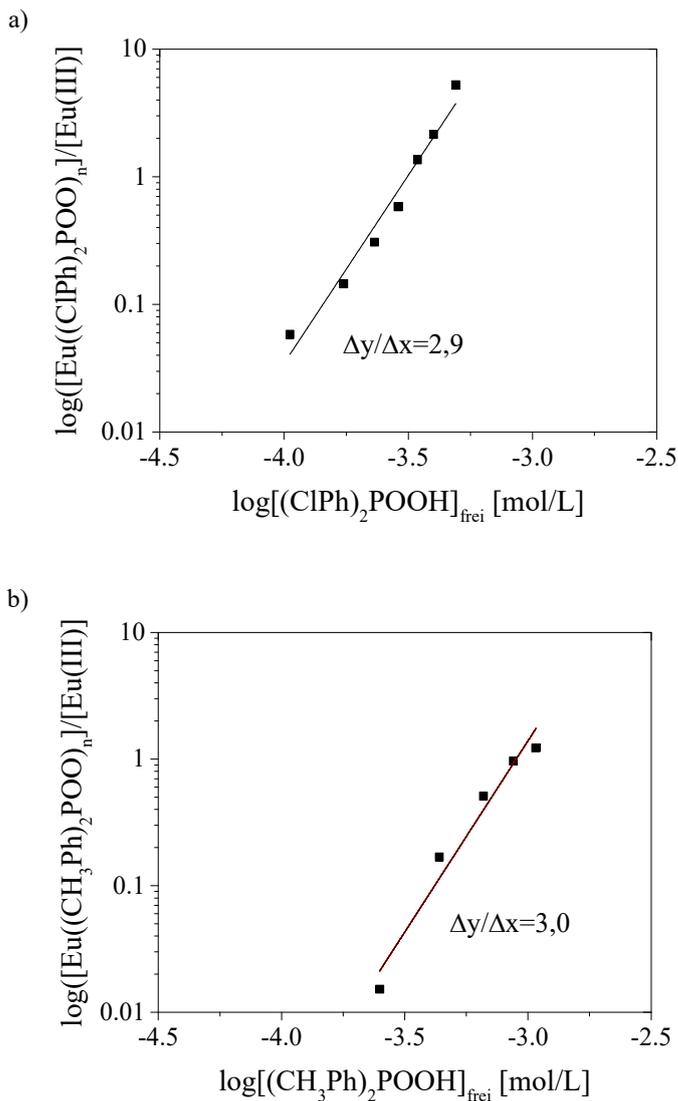


Abbildung 57. Auftragung des logarithmierten Konzentrationsverhältnisses a)  $[\text{Eu}((\text{C1Ph})_2\text{POO})_n]/[\text{Eu(III)}]$  gegen die freie  $(\text{C1Ph})_2\text{POOH}$  Konzentration in Methanol und  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L HCl und b)  $[\text{Eu}((\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POO})_n]/[\text{Eu(III)}]$  gegen die freie  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  Konzentration in Methanol und  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L HCl  $[\text{Eu(III)}]_{\text{initial}}=10^{-6}$  mol/L.

Des Weiteren lässt sich aus diesen Ergebnissen ableiten, dass die Stöchiometrie, die für den  $\text{Eu(III)}-(\text{C1Ph})_2\text{POOH}$  (21) Komplex im vorherigen Abschnitt ermittelt wurde, sich auch hier wiederfinden lässt. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse aus Extraktionsstudien und TRIFS-Untersuchungen erweist sich als schwierig, da die experimentellen Bedingungen abweichen. Für die TRIFS Experimente kamen verdünnte Ligandenlösungen zum Einsatz, so dass die erzielte Komplexspezies  $\text{ML}_3$  ist.

Da das gezeigte Titrationsexperiment einphasig war und in Methanol durchgeführt wurde, wurden sichtbare Kolloide beobachtet. Aufgrund dessen wird im Folgenden der Eu(III)-(ClPh)<sub>2</sub>POOH Komplex in Toluol untersucht. Um einen möglichen Einfluss des Anions auf die Komplexbildung zu untersuchen, wird die Extraktion von Eu(III) aus salzsaurem und perchlorsaurem Medium durchgeführt. Nachfolgend werden die Fluoreszenzlebensdauern des angeregten <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-Zustandes ermittelt, welche weitere Informationen über den Komplexbildungszustand von Eu(III) liefern können.

Direkt nachdem eine salzsaure bzw. eine perchlorsaure Eu(III)-Lösung jeweils mit 0,05 mol/L (ClPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) bzw. mit 0,05 mol/L (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH (**19**) in Toluol in Kontakt gebracht wurde, konnte eine geringe Kolloidbildung beobachtet werden, die sich durch Zentrifugieren abtrennen ließ. Zur TRLFS-Untersuchung konnte ein Aliquot der klaren organischen Phase verwendet werden. Die Lebensdauer wurde nach der UV-Anregung aller Eu(III)-Spezies bei 394,0 nm und einer Integration der <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>4</sub>-Emissionsbanden erhalten. Die zeitliche Abnahme der Eu(III)-Fluoreszenzintensitäten sind in Abbildung 58 gezeigt.

Aus der Abnahme der Eu(III)-Fluoreszenz wurde für den Eu((ClPh)<sub>2</sub>POO)<sub>3</sub>-Komplexe nach der Extraktion aus HCl Medium eine Lebensdauer von τ<sub>Cl</sub>=3328 μs und nach der Extraktion aus HClO<sub>4</sub> Medium wurde eine Lebensdauer von τ<sub>HClO<sub>4</sub></sub>=3392 μs erhalten (vgl. Abbildung 58a). Die Lebensdauern mit den methylsubstituierten Liganden **19** nach der Extraktion aus HCl bzw. aus HClO<sub>4</sub> Medium sind vergleichbar lang und liegen bei τ<sub>Cl</sub>=3101 μs bzw. τ<sub>HClO<sub>4</sub></sub>=3085 μs. Die vergleichbaren Lebensdauern bei τ<sub>Cl</sub>- und τ<sub>HClO<sub>4</sub></sub>- weisen darauf hin, dass die erste Koordinationssphäre beider Komplexe identisch sind. Perchlorat und Chlorid sind sehr schwache Liganden, die nicht an der Komplexbildung teilnehmen.

Alle vier Eu(III)-Spezies zeigen eine extrem lange Lebensdauer von über 3 ms. Diese lange Lebensdauer deutet darauf hin, dass kein Quenchen durch die organischen Liganden via intramolekularen Energietransfer stattfindet. Auch befinden sich keine H<sub>2</sub>O-Moleküle in der ersten Koordinationssphäre des Eu-Ligand-Komplexes. Diese Annahme konnte mit dem von Horrocks et al.<sup>[130]</sup> aufgestellten linearen Zusammenhang nach Gl. 16 bestätigt werden. Eine Zusammenfassung der Fluoreszenzlebensdauern und k<sub>obs</sub>-Werte des Eu((ClPh)<sub>2</sub>POO)<sub>3</sub>-Komplexes und des Eu((CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POO)<sub>3</sub>-Komplexes sowie die berechnete Anzahl an H<sub>2</sub>O-Liganden in der ersten Koordinationssphäre befindet sich in Tabelle 35.

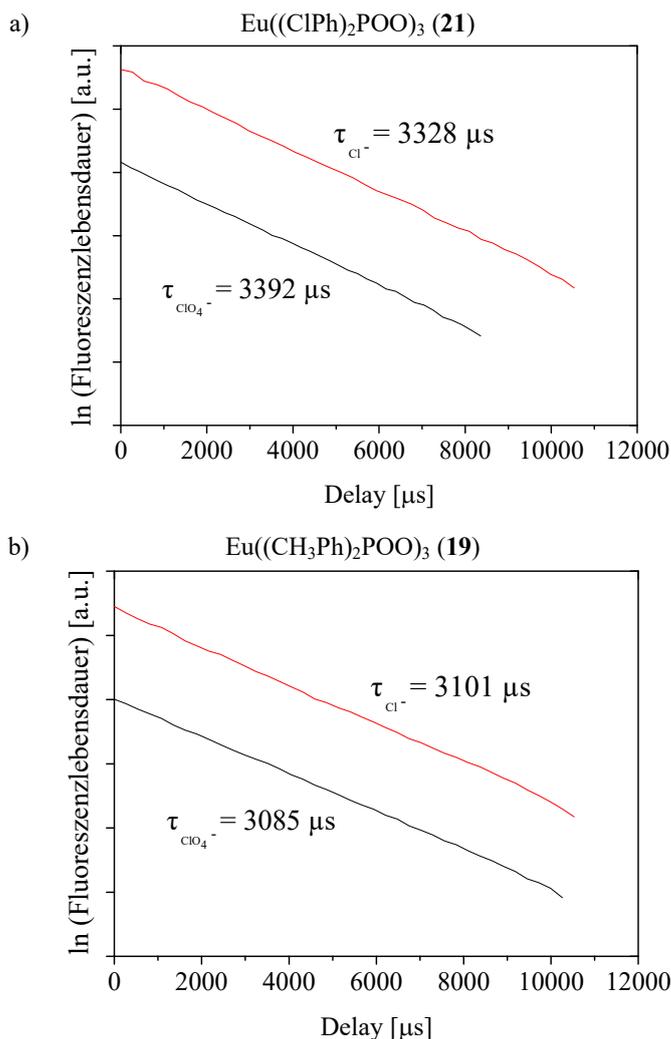


Abbildung 58. Zeitabhängigkeit der Fluoreszenzemission von Eu(III) in Toluol; oben:  $\text{Eu}((\text{ClPh})_2\text{POO})_3$ -Komplex; unten:  $\text{Eu}((\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POO})_3$ -Komplex.

Org. Phase: 0,05 mol/L Phosphinsäure in Toluol

Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{EuCl}_3$  in  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L HCl oder  $10^{-4}$  mol/L  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  in  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/L  $\text{HClO}_4$

Extraktion: 60 min bei 22°C

Tabelle 35. Spektroskopische Daten des angeregten  $\text{Eu}(\text{III})-^5\text{D}_0$ -Zustands und berechnete Anzahl an  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden ( $n(\text{H}_2\text{O})$ ) in der ersten Koordinationssphäre.

	wässrige Phase $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L Säure	$\tau$ [ $\mu\text{s}$ ]	$k_{\text{obs}}$ [ $\text{ms}^{-1}$ ]*	$n(\text{H}_2\text{O})_{\text{berechnet}}$ **
$\text{Eu}((\text{ClPh})_2\text{POO})_3$ (21)	HCl	3328	0,300	0
	$\text{HClO}_4$	3392	0,294	0
$\text{Eu}((\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POO})_3$ (19)	HCl	3101	0,322	0
	$\text{HClO}_4$	3085	0,324	0

\*Berechnet mit Gl. 15; \*\* Berechnet mit Gl. 16

Des Weiteren lässt sich in Abbildung 58 erkennen, dass die Lebensdauern einem monoexponentiellen Zeitgesetz folgen. Daher kann davon ausgegangen werden, dass jeweils nur eine Eu(III)-Spezies pro Lösung vorliegt. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass vollständig koordinierte Komplexspezies gebildet werden.<sup>[182,183]</sup> Somit konnten die Ergebnisse von Jensen et al.<sup>[170]</sup>, die anhand von röntgenabsorptionsspektroskopischen Untersuchungen an *f*-Elementkomplexen mit der Phosphinsäure Cyanex 272 hergeleitet wurden, bestätigt werden. Jensen et al.<sup>[170]</sup> konnten zeigen, dass in der ersten Koordinationssphäre hexaedrisch angeordnete Sauerstoffatome um das Metallion koordinieren.



### 5.3 Chemische Langzeitstabilität von Extraktionsmitteln

Die chemische Stabilität von Extraktionsmitteln ist eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz in Industrieprozessen. Kommt es zur Degradation des Extraktionsmittels während der Nutzungsdauer, bilden sich Zersetzungsprodukte. Diese Zersetzungsprodukte können entweder einen positiven oder einen negativen Einfluss auf die Extraktion ausüben. Um über einen langen Zeitraum gleichbleibende Extraktionseigenschaften zu gewährleisten, muss einem möglichen Extraktionsmittelverlust entgegengewirkt werden. Zur Entwicklung solcher Gegenmaßnahmen oder geeigneter Regenerationsschritte müssen zunächst die Zersetzungsprodukte und die Zersetzungsreaktionen bekannt sein, welche im Folgenden im Fokus der Untersuchungen stehen.

Zu Beginn wird eine Stabilitätsstudie von sauerstoffhaltigen Liganden wie PC-88A (**4**) dargestellt. Zusätzlich wird die Stabilität von drei weiteren Phosphorsäuren auf die gleiche Weise untersucht und mit den Ergebnissen von PC-88A verglichen. Anschließend werden synergistische Systeme bestehend aus einer Dithiophosphinsäure und einem Synergisten wie Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) **26** untersucht. Die Stabilität dieser Extraktionsmittel wird in einem bis zu zehn Monate langen Alterungsprozesses überprüft. Dabei wird das gelöste Extraktionsmittel unterschiedlichen äußeren Einflüssen ausgesetzt. Ob eine Zersetzung während des Alterungsprozesses auftrat, wird in einer anschließenden Seltenerdextraktion überprüft.

#### 5.3.1 Stabilität von sauerstoffhaltigen Phosphorsäuren

Die chemische Stabilität des literaturbekannten Liganden PC-88A (**4**) wird in diesem Abschnitt in Langzeitversuchen untersucht. Dazu wurde **4** in *n*-Dodecan gelöst und dem Kontakt einer 3 mol/L Salzsäure ausgesetzt. Eine solche vergleichsweise hohe Salzsäurekonzentration wurde gewählt, da zur großtechnischen Aufbereitung von Seltenen Erden der Einsatz solcher Säurestärken nicht unüblich ist. In bestimmten Zeitabständen zwischen 0-55 Tagen wurde ein Aliquot des gealterten Extraktionsmittels entnommen und im zweiten Schritt eine Seltenerdextraktion damit durchgeführt (vgl. Abbildung 59).

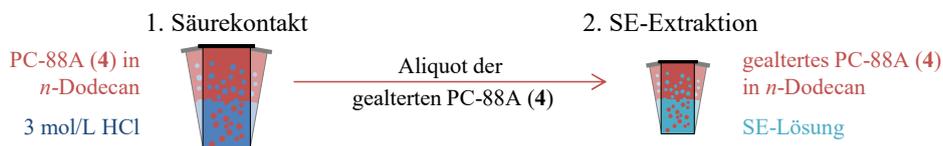


Abbildung 59. Schematische Darstellung der Stabilitätsstudie von sauerstoffhaltigen Liganden nach Kontakt mit 3 mol/L Salzsäure und anschließender Seltenerdextraktion (SE-Extraktion).

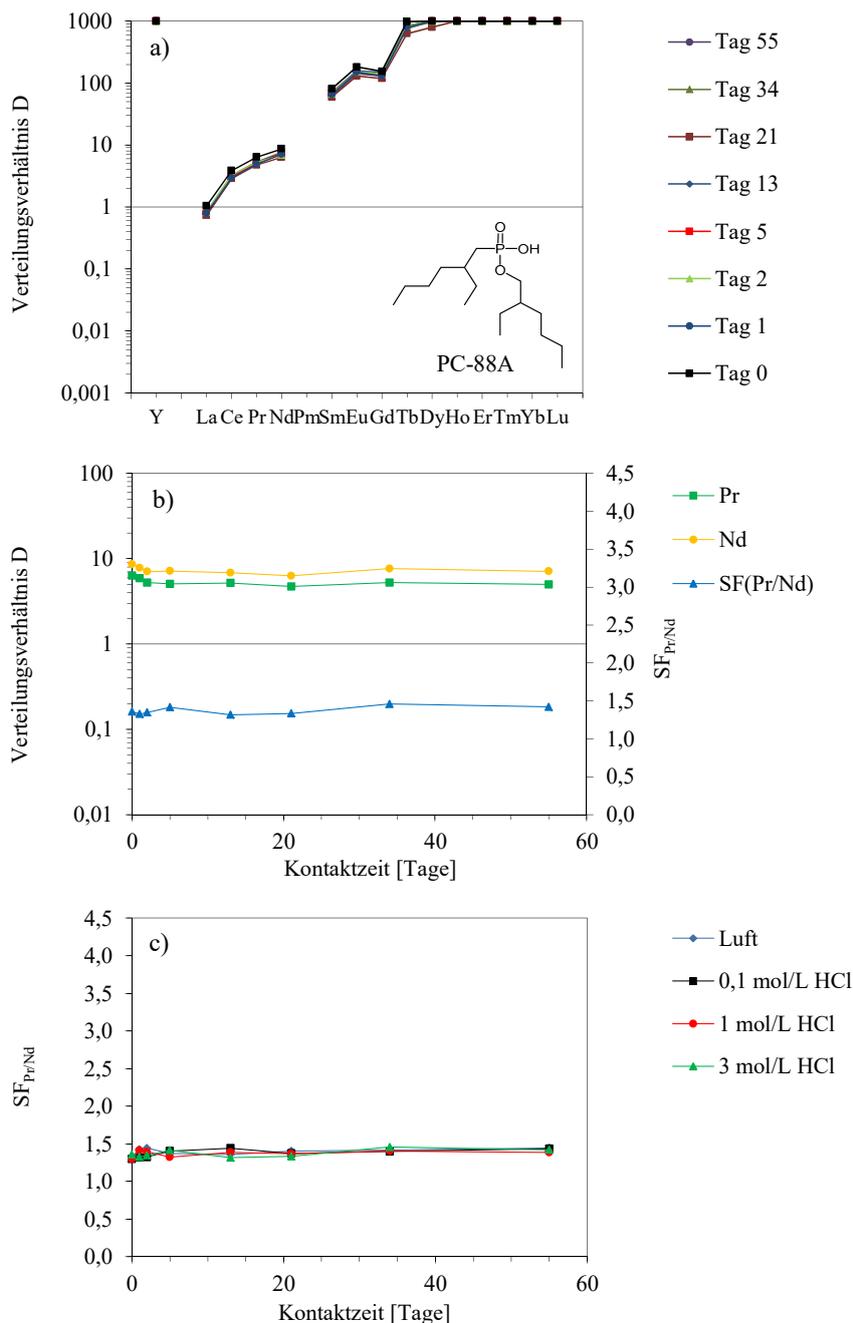


Abbildung 60. Stabilitätsstudien von PC-88A; a) Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit PC-88A nach Kontakt mit 3 mol/L HCl; b) Verteilungsverhältnisse von  $Pr^{3+}$  und  $Nd^{3+}$  (linke Ordinate) und die dazugehörigen Abtrennfaktoren  $SF_{Pr/Nd}$  (rechte Ordinate); c) Abtrennfaktoren  $SF_{Pr/Nd}$  nach der Extraktion mit PC-88A mit fortschreitender Kontaktzeit mit Luft, 0,1 mol/L HCl, 1 mol/L HCl oder 3 mol/L HCl.

Org. Phase: 0,5 mol/L PC-88A<sub>alt</sub> (4) in *n*-Dodecan  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $SECl_3$  in 0,046 mol/L  $HCl_{initial}$   
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Die Ergebnisse dieser Seltenerdextraktionen sind in Abbildung 60 dargestellt. In Abbildung 60a sind die Verteilungsverhältnisse der einzelnen Seltenen Erden nach Extraktion mit der gealterten PC-88A Lösung für verschiedene Alterungsdauern dargestellt. Die schwarze Kurve bei Tag 0 zeigt die Extraktionsergebnisse vor Beginn des Säurekontakts.

Die gleichbleibende Separation im gesamten beobachteten Zeitraum wird am Beispiel des Lanthanidenpaares Pr/Nd dargestellt. In Abbildung 60b lässt sich erkennen, dass die Verteilungsverhältnisse  $D_{Pr}$  und  $D_{Nd}$  (grüne und gelbe Kurve) und auch entsprechend der Abtrennfaktor  $SF_{Pr/Nd}$  (blaue Kurve) während der gesamten Versuchsdauer unverändert verbleiben. Da bereits der Kontakt der Phosphonsäure PC-88A mit 3 mol/L Salzsäure zu keinen Extraktionsveränderungen führt, wird erwartet, dass auch eine geringer konzentrierte Salzsäure zu konstant verbleibenden Extraktionsergebnissen führt. Das Ergebnis in Abbildung 60c bestätigt diese Vermutung. In der dargestellten Abbildung 60 ändern sich mit fortschreitender Versuchsdauer bis zu 55 Tagen die Extraktionseigenschaften von PC-88A kaum. Somit hat die Alterung an Luft oder der Säurekontakt des Liganden einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Extraktion von Seltenen Erden.

Untersucht werden weitere Liganden wie die Phosphinsäuren  $(CH_3Ph)_2POOH$  (**19**) und  $(ClPh)_2POOH$  (**21**) und die industriell eingesetzte Phosphorsäure HDEHP (**30**). Diese Liganden werden in gleicher Weise wie PC-88A zunächst einem Kontakt mit 3 mol/L Salzsäure und einer anschließenden Seltenerdextraktion unterzogen. Die beiden Liganden HDEHP und PC-88A sind industrielle Liganden, welche als Referenz dienen. Die Beständigkeit der Extraktionsergebnisse dieser vier Liganden wird anhand des Abtrennfaktors von Pr/Nd in Abbildung 61 verglichen

Erkennbar ist, dass die Pr/Nd Abtrennfaktoren für  $(CH_3Ph)_2POOH$  (**19**),  $(ClPh)_2POOH$  (**21**) und HDEHP genauso wie für PC-88A über den gesamten Zeitraum konstant verbleiben. Zeitlich konstante Abtrennfaktoren werden ebenfalls bei Alterung in Kontakt mit geringer konzentrierter Salzsäure (0,1 mol/L und 1 mol/L HCl) oder auch ohne Kontakt zur Säure erzielt. Aufgrund der konstanten Extraktionsergebnisse lässt sich schlussfolgern, dass die beiden neuen Phosphinsäuren **19** und **21** ebenso wie die industriell eingesetzten Liganden PC-88A (**4**) und HDEHP (**30**) unter den hier getesteten Alterungsbedingungen chemisch langzeitstabil sind und somit konstante Separations- und Extraktionsergebnisse liefern.

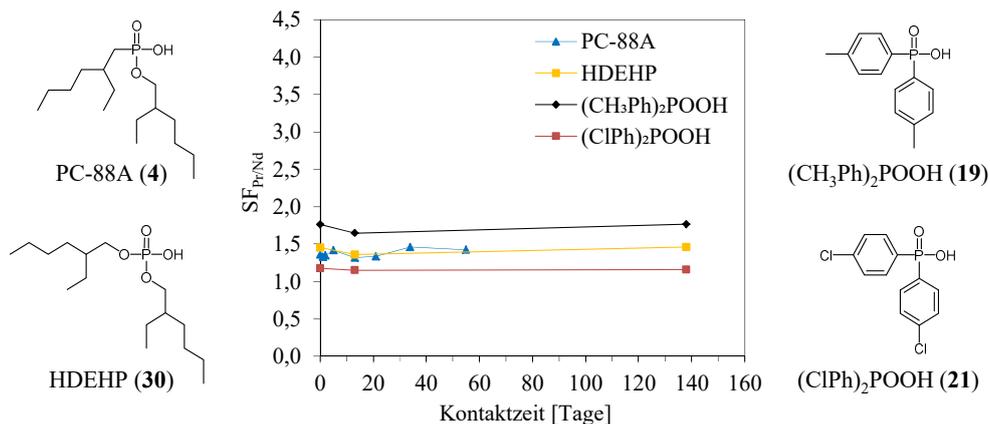


Abbildung 61. Abtrennfaktoren  $SF_{Pr/Nd}$  nach der Extraktion mit PC-88A (4), HDEHP (30), (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH (19) oder (ClPh)<sub>2</sub>POOH (21) mit fortschreitender Kontaktzeit mit 3 mol/L HCl.  
 Org. Phase<sub>(4,30)</sub>: 0,5 mol/L PC-88A<sub>alt</sub> (4) oder HDEHP<sub>alt</sub> (30) in *n*-Dodecan  
 Aq. Phase<sub>(19,21)</sub>: 0,05 mol/L (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH<sub>alt</sub> (19) oder (ClPh)<sub>2</sub>POOH<sub>alt</sub> (21) in Toluol  
 Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in HCl  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

### 5.3.2 Einfluss der Alterung der Dithiophosphinsäure auf die Seltenerdextraktion

Die Auswirkung der Alterung von Dithiophosphinsäuren auf das Extraktionsverhalten von Seltenen Erden wird nachfolgend untersucht. Dazu werden die Dithiophosphinsäuren (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (25), (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>PSSH (14) und (FPh)<sub>2</sub>PSSH (16) in Toluol gelöst und bis zu neun Wochen mit 3 mol/L HCl kontaktiert. Da Dithiophosphinsäuren unter den hier verwendeten Extraktionsbedingungen keine Affinität zu Seltenen Erden zeigen, wird im zweiten Schritt frischer Synergist TEHP (26) hinzugegeben (vgl. Abbildung 62).

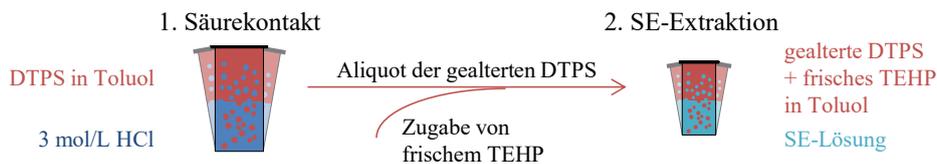


Abbildung 62. Schematische Darstellung der Stabilitätsstudie von Dithiophosphinsäuren (DTSP) nach Kontakt mit 3 mol/L Salzsäure und anschließender Seltenerdextraktion (SE-Extraktion) nach vorheriger Zugabe des frischen Synergisten Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) 26.

Mit dem synergistischen System, bestehend aus gealterter Dithiophosphinsäure (DTSP) 25, 14 oder 16 und jeweils frischem Synergisten 26 wird eine Seltenerdextraktion durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Seltenerdextraktion sind in Abbildung 63 dargestellt.

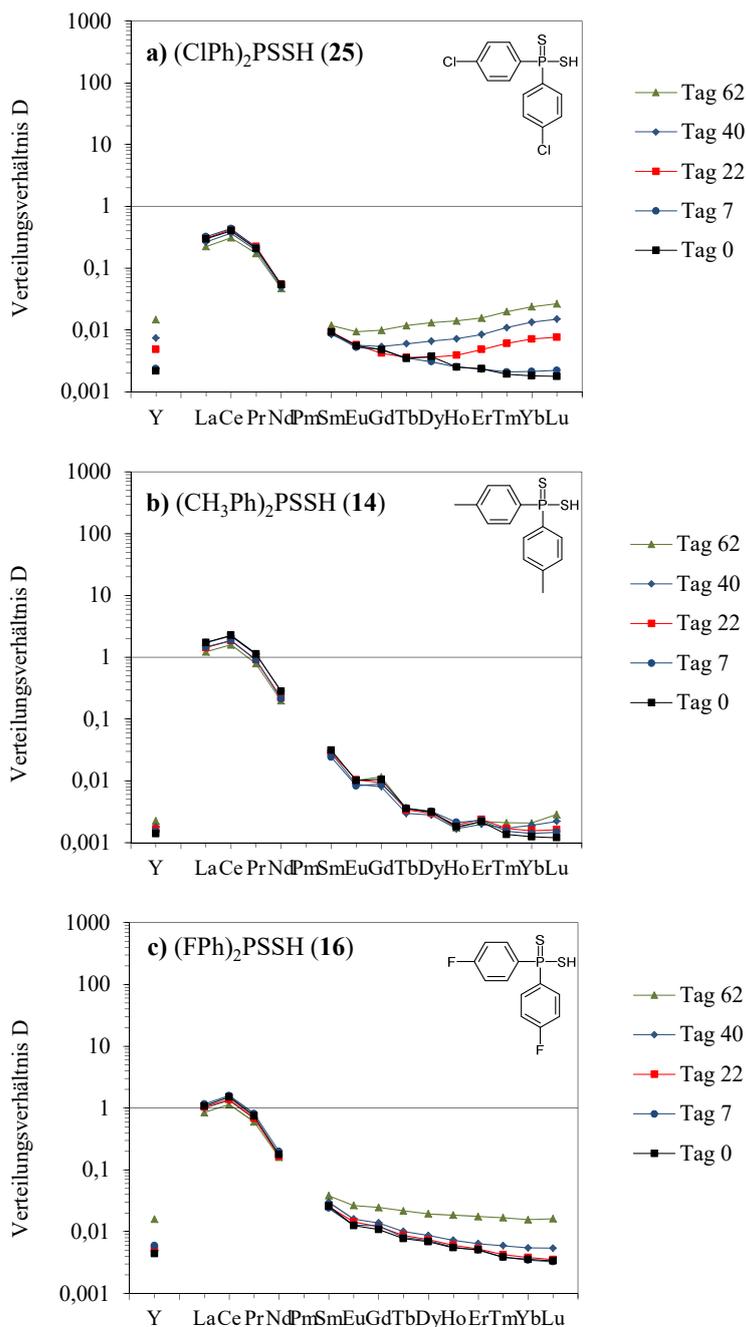


Abbildung 63. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit gealterter Dithiophosphinsäure (DTPS<sub>ait</sub>) a) (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (25), b) (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>PSSH (14) oder c) (FPh)<sub>2</sub>PSSH (16) und frischem TEHP (26) nach Kontakt mit 3 mol/L HCl.

Org. Phase: 0,5 mol/L DTPS<sub>ait</sub> und 0,15 mol/L TEHP<sub>frisch</sub> (26) in Toluol

Aq. Phase<sub>(25)</sub>: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,075 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Aq. Phase<sub>(14, 16)</sub>: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,005 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Extraktion: 60 min bei 22°C

In Abbildung 63 lässt sich für alle drei Dithiophosphinsäuren nach Kontakt mit Salzsäure eine geringfügig bessere Extraktion schwerer Lanthanide (Sm-Lu) und Y erkennen. Die methylsubstituierte Dithiophosphinsäure  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{PSSH}$  (**14**) zeigt einen geringer ausgeprägten Anstieg der Verteilungsverhältnisse schwerer Lanthanide. Dieses weist darauf hin, dass **14** stabiler ist. Die Affinität aller drei Dithiophosphinsäuren verbleibt gegenüber leichteren Lanthaniden über den gesamten Zeitraum nahezu unverändert. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Dithiophosphinsäuren während des 65 tägigen Säurekontakts zu Substanzen zersetzt werden, die eine höhere Affinität zu schweren Lanthaniden zeigen als die jeweiligen Ausgangsliganden.

Es wurden auch weitere Stabilitätsversuche in Kontakt mit geringer konzentrierter Salzsäure (0,1 mol/L und 1 mol/L HCl) und auch ohne Kontakt mit Salzsäure (Alterung an Luft) durchgeführt, wobei vergleichbare Ergebnisse wie in Abbildung 63 erzielt wurden. Die Besonderheit eines synergistischen Systems aus Dithiophosphinsäure und TEHP ist seine hohe Affinität zu leichten Lanthaniden (La-Nd) und der damit verbundene hohe Abtrennfaktor von Pr/Nd ( $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}} \approx 4$ ). Eben die Erhaltung dieses guten Pr/Nd Separationsvermögens wäre ein wichtiges Kriterium zum industriellen Einsatz dieses Extraktionssystems.

In folgender Abbildung 64 lässt sich erkennen, dass nach 65 tägigen Säurekontakt die Pr/Nd Abtrennfaktoren immer noch nahezu konstant bei  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}} \approx 4$  verbleiben. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass mit zunehmender Kontaktzeit die Nd-Verteilungsverhältnisse ansteigen und somit die  $D_{\text{Nd}}$ - und  $D_{\text{Pr}}$ -Werte angenähert werden. Diese Herabsetzung des Pr/Nd Abtrennfaktors sollte bei einem möglichen großtechnischen Einsatz vermieden werden. Die Kenntnis über die möglichen Zersetzungswege und -produkte während des Säurekontakts von Dithiophosphinsäuren ist Voraussetzung für die Entwicklung eines Regenerationsschritts, welcher zum Ziel hat, das Extraktionsmittel von Zersetzungsprodukten zu befreien und die Dithiophosphinsäure dem Extraktionskreislauf aufgereinigt zurückzuführen.<sup>[184]</sup> Im Folgenden wird näher auf die möglichen Zersetzungsprodukte der Dithiophosphinsäure  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) eingegangen.

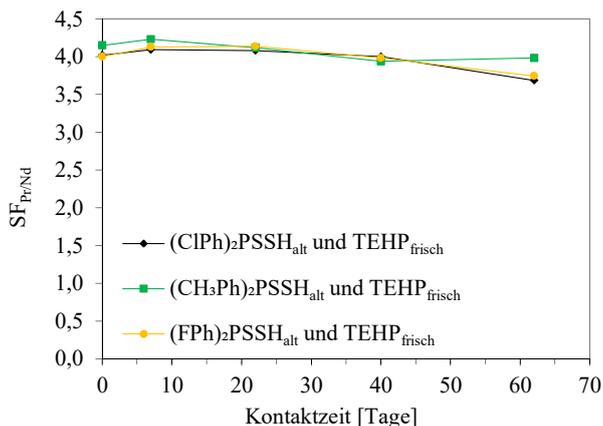


Abbildung 64. Abtrennfaktoren  $SF_{Pr/Nd}$  nach der Extraktion mit Dithiophosphinsäure (DTPS<sub>alt</sub>) (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25), (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>PSSH (14) und (FPh)<sub>2</sub>PSSH (16) und frischem TEHP (26) nach Kontakt mit 3 mol/L HCl.

Org. Phase: 0,5 mol/L DTPS<sub>alt</sub> und 0,15 mol/L TEHP<sub>frisch</sub> (26) in Toluol

Aq. Phase<sub>(25)</sub>: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,075 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Aq. Phase<sub>(14, 16)</sub>: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,005 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Extraktion: 60 min bei 22°C

### 5.3.3 Identifikation der Zersetzungsprodukte von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH

Die Untersuchung der Zersetzungsprodukte von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25) erfolgte mittels einer <sup>31</sup>P-Phosphor-NMR Studie. Kommt es zur Zersetzung des Liganden und somit zur Bildung neuer Phosphorspezies, werden weitere <sup>31</sup>P-Signale auftauchen. Somit kann die Entstehung neuer <sup>31</sup>P-Signale im NMR Spektrum Zersetzungsprodukte direkt kenntlich machen. Eine NMR Untersuchung ist prinzipiell keine quantitative Analyseverfahren. Es handelt sich in den folgend dargestellten Messungen um Wiederholungsmessungen derselben Proben, so dass die Signalintensitäten quantitativ ausgewertet werden können.

Zur Durchführung der <sup>31</sup>P-NMR Untersuchung wurden die frisch angesetzte Dithiophosphinsäure-Lösung zu Messbeginn (t=0) und nach 135 Tagen (t=135) vermessen. Die Spektren dieser <sup>31</sup>P-NMR Messungen sind in Abbildung 65 dargestellt. Das <sup>31</sup>P-NMR Spektrum von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH zu Versuchsbeginn (t=0) zeigt ein deutliches Signal bei 51,53 ppm, welches als Substanzsignal von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH identifiziert wurde. Die Verunreinigungen bei 67,01 ppm, 58,10 ppm und bei 50,53 ppm liegen bei <0,1 %.

Im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum der 134 Tage alten Dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH lassen sich deutliche Änderungen im Vergleich zum Spektrum bei Versuchsbeginn feststellen. Deutlich erkennbar tauchen neue Signale auf.

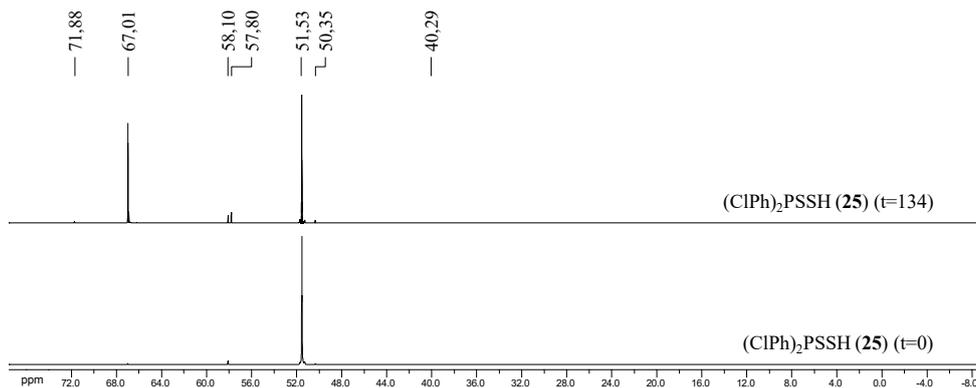


Abbildung 65.  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektren der frisch angesetzten ( $t=0$ ) und gealterten ( $t=134$ )  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) Lösung in Toluol- $d_8$ .

Tabelle 36.  $^{31}\text{P}$ -Signalintensitäten der frisch angesetzten ( $t=0$ ) und gealterten ( $t=134$ )  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) Lösung in Toluol- $d_8$

$^{31}\text{P}$ -Signalintensitäten (Zu- oder Abnahme in Prozent)							
$\delta$ [ppm]	71,88	67,01	58,10	57,80	51,53	50,35	40,29
$t=135$	0,0187 (+1000 %)	0,4601 (+~3700 %)	0,0384 (+72 %)	0,0685	1,140 (-14 %)	0,0126 (+11 %)	0,0021 (+2000 %)
$t=0$	0,0017 (100 %)	0,0122 (100 %)	0,0223 (100 %)	0	1,331 (100 %)	0,0114 (100 %)	0,0001 (100 %)

Die Intensitäten ausgewählter  $^{31}\text{P}$ -Signale aus Abbildung 65 sind in Tabelle 36 dargestellt. Dort lässt sich erkennen, dass die deutlichste Zunahme bei der chemischen Verschiebung von 67,01 ppm auftrat, welche um das annähernd 37-fache zugenommen hat. Eine weitere hohe Zunahme lässt sich auch bei 71,88 ppm und 40,29 ppm erkennen, die um das 10- bis 20-fache zugenommen haben. Generell lässt sich feststellen, dass bis auf die Intensität des Substanzsignals von  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  bei 51,53 ppm, welches wie erwartet zurückgegangen und nach 135 Tagen um 14 % der ursprünglichen Intensität abgefallen ist, alle übrigen Signale an Intensität zugenommen haben. Dieses deutet darauf hin, dass  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  mit zunehmendem Alter der Lösung zersetzt wird und die Bildung eben dieser neuen Phosphorspezies eintritt.

Die Zersetzung der Dithiophosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  und die Entstehung der neuen Phosphorspezies wird nachfolgend näher betrachtet, wobei zwei Zersetzungswege von  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  angenommen werden. Im Folgenden werden zunächst mögliche Reaktionen postuliert, die zur Bildung von Zersetzungsprodukten geführt haben könnten, um im Anschluss die Zersetzungsprodukte den  $^{31}\text{P}$ -NMR Signalen aus Abbildung 65 zuzuordnen. Zuletzt wird darüber diskutiert, wie stark der Einfluss dieser Zersetzungsprodukte auf das Extraktionsverhalten ausfallen könnte.

Eine mögliche Zersetzungsreaktion von  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ , die zur Bildung neuer Phosphorspezies geführt haben könnte, ist die Hydrolyse der Dithiophosphinsäure. Wie in Abbildung 66 dargestellt, tritt im ersten Schritt der Hydrolyse die Bildung der sauerstoffreicheren (Mono)Thio-phosphinsäure ( $(\text{ClPh})_2\text{PSOH}$  (**32**)) ein. Diese kann im zweiten Schritt entweder zum  $(\text{ClPh})_2\text{POSH}$  (**31**) Isomer tautomerisieren oder zur (Dioxo)Phosphinsäure **21** umgewandelt werden. Bei jedem Hydrolyseschritt wird Schwefelwasserstoff freigesetzt.

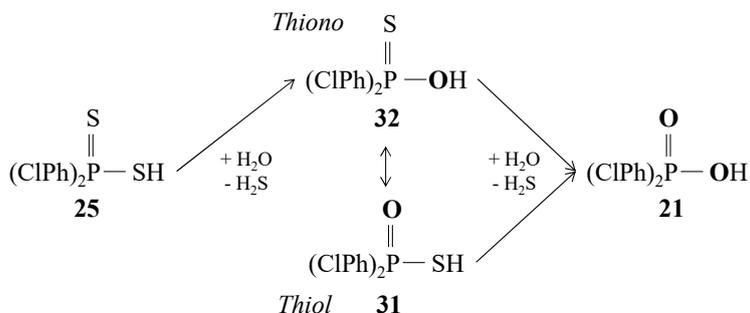


Abbildung 66. Hydrolyse von Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  (**25**).<sup>[115,185]</sup>

Die Zersetzung der Dithiophosphinsäure zur Monothio- und Dioxo-Spezies während des Kontakts mit oxidierenden Säuren wie Salpetersäure ist bereits literaturbekannt.<sup>[117,118,186]</sup> Modolo et al.<sup>[117]</sup> konnten anhand von gaschromatographischen Messungen von  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  (**25**), die in einem eintägigen Kontakt mit Salpetersäure alterte, die Bildung der analogen Monothio-phosphinsäure und Phosphinsäure identifizieren. Obwohl die Dithiophosphinsäure in der vorliegenden Arbeit ohne Säurekontakt im verschlossenen NMR Röhrchen alterte, kann eine langsame Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit ( $\text{H}_2\text{O}$ ) innerhalb einer 135 tägigen Versuchsdauer eingetreten sein.<sup>[187]</sup>

Eine weitere Zersetzungsreaktion, die zur Bildung von Zersetzungsprodukten geführt haben könnte, ist die Oxidation. Durch die hohe Konzentration an  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) kann eine Oxidation der Dithiophosphinsäure eintreten, wobei zwei  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ -Moleküle über eine Disulfidbrücke reagieren und ein  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ -Dimer **34** der Form „P-S-S-P“ bilden (vgl. dazu Abbildung 67). Die Ausbildung von Disulfidbrücken durch Oxidation zweier Dithiophosphinsäure-Moleküle wurde bereits in diversen Veröffentlichungen beobachtet.<sup>[113,119,188-190]</sup> Marc et al.<sup>[113]</sup> hatten für die Dithiophosphinsäure Cyanex 301 die Ausbildung einer Disulfidbrückenverbindung nach dreistündigem Kontakt mit 1 mol/L Salpetersäure mithilfe von  $^{31}\text{P}$ -NMR und ESI-MS nachgewiesen. Dabei wird die Eliminierung der Wasserstoffatome und die Oxidation zur Disulfidbrücke durch die Anwesenheit von Wasserstoff-Akzeptoren, wie z. B. Sauerstoff oder durch protische Lösungsmittel begünstigt.<sup>[116]</sup>

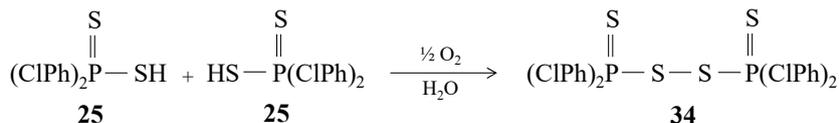


Abbildung 67. Reaktion der Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) zur Disulfidbrückenverbindung (CIPh)<sub>2</sub>P(S)S-S(S)P(PhCl)<sub>2</sub> **34** durch Oxidation durch Luftsauerstoff.<sup>[114,116]</sup>

Die Produkte aus der Hydrolyse- oder der Oxidations-Reaktion werden im Folgenden den <sup>31</sup>P-Signalen der gealterten Dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) zugeordnet. Dazu wurden entweder <sup>31</sup>P-NMR Vergleichsmessungen ausgewählter Substanzen (**25**, **21**) aufgenommen oder die chemischen Verschiebungen der <sup>31</sup>P-Signale ausgewählter Zersetzungsprodukte (**32**, **34**, **31**) berechnet (siehe Tabelle 37). Die Berechnungen wurde mithilfe des Programms ACD/NMR Processor Academic Edition (ACD/I-Lab 2.0)<sup>[191]</sup> durchgeführt.

Tabelle 37. Referenzwerte der chemischen Verschiebungen des <sup>31</sup>P-Signals „<sup>31</sup>P-Shift“ in ppm.

	(CIPh) <sub>2</sub> PSOH <i>Thiono</i> <b>(32)</b>	„P-S-S-P“ <b>(34)</b>	(CIPh) <sub>2</sub> PSSH <b>(25)</b>	(CIPh) <sub>2</sub> POSH <i>Thiol</i> <b>(31)</b>	(CIPh) <sub>2</sub> POOH <b>(21)</b>
<sup>31</sup> P-Shift [ppm]	74,03**	69,4**	51,53*	41,62**	27,99*

\*=gemessener Wert; \*\*=berechneter Wert mit ACD/I-Lab 2.0<sup>[191]</sup>

**Zuordnung der Hydrolyseprodukte zu den <sup>31</sup>P-NMR Signalen** – Die berechneten <sup>31</sup>P-Signal der Thiono-Phosphinsäure (**32**) und Thiol-Phosphinsäure (**31**) liegen bei 74,03 ppm und bei 41,62 ppm (vgl. Tabelle 37), so dass die <sup>31</sup>P-Signale bei 71,88 ppm und bei 40,29 ppm im Spektrum der gealterten Probe diesen beiden Isomeren zugeordnet werden können. Die gemessenen <sup>31</sup>P-Signale zeigen dabei eine geringe Hochfeld-Abweichung in Bezug auf die berechneten Referenzwerte, was an der geringen Konzentration der Thiono-Phosphinsäure und Thiol-Phosphinsäure liegen könnte.

Das Substanzsignal der Phosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>POOH (**21**) bei 27,99 ppm taucht im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum der gealterten Lösung von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) nicht auf. Dieses könnte zwei Gründe haben: Zum einen könnte der zweite Hydrolyseschritt, bei dem die Monothiophosphinsäure zur Phosphinsäure reagiert, innerhalb von 135 Tagen nicht stattgefunden haben. Zum anderen könnte die aktuelle Phosphinsäurekonzentration unterhalb der Nachweisgrenze der <sup>31</sup>P-NMR Messung liegen und wäre somit nicht detektierbar. An dieser Stelle kann nicht ausgeschlossen werden, dass eine deutlich längere Alterung der Dithiophosphinsäure-Lösung (>>135 Tage) zur merklichen Bildung der Phosphinsäure führen würde.

**Zuordnung der Oxidationsprodukte zu den  $^{31}\text{P}$ -NMR Signalen** – Die Disulfidbrückenverbindung **34** enthält zwei Phosphoratome, die eine identische Umgebung haben, so dass eine  $^{31}\text{P}$ -NMR Studie trotzdem nur ein  $^{31}\text{P}$ -Signal liefert. Die Berechnung der chemischen Verschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals der Disulfidbrückenverbindung **34** liefert einen Wert von 69,4 ppm (vgl. Tabelle 37). Somit entspricht das  $^{31}\text{P}$ -Signal bei 67,01 ppm der Disulfidbrückenverbindung **34**.

Die chemische Verschiebung der Disulfidbrückenverbindung **34** liegt um genau 15,48 ppm weiter im Tieffeld als das Signal der ursprünglichen  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**). Marc et al.<sup>[113]</sup> beobachteten ebenfalls, dass bei der Alterung von Cyanex 301 ein neues – um annähernd 16 ppm vom  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal der ursprünglichen Substanz verschobenes – Signal im Tieffeld erscheint. Marc et al.<sup>[113]</sup> konnten dabei durch ESI-MS Untersuchungen nachweisen, dass dieses neue Signal dem kondensierten Disulfid-Produkt von Cyanex 301 entspricht.

#### **Einfluss der Zersetzungsprodukte auf das Extraktionsverhalten von Seltenen Erden** –

Die hydrolytische Bildung der Monothiophosphinsäure würde die zunehmend bessere Extraktion von schwereren Lanthaniden erklären, weil sauerstoffhaltige Liganden eine höhere Basizität als ihre Schwefelanaloga haben und somit stärker mit harten Lewis Säuren (wie z. B. den schwereren Lanthaniden) koordinieren. Unabhängig vom gebildeten Isomer der Monothiophosphinsäure zeigen diese Zersetzungsprodukte bereits bei *geringen* Konzentrationen eine deutlich ausgeprägte Affinität zu schwereren Lanthaniden. Disulfidbrückenverbindungen sind zur Trennung von Seltenen Erden ungeeignet.<sup>[114]</sup> Obwohl die Bildung der extraktionsinaktiven Disulfidbrücke **34** zur Konzentrationsabnahme von **25** führt, kann jedoch anhand der Extraktionsergebnisse kein Konzentrationsverlust an Dithiophosphinsäure **25** festgestellt werden.

Die Hydrolyse- und Oxidations-Reaktionen laufen in Anwesenheit von oxidierenden Säuren wie Salpetersäure sehr viel schneller ab. Modolo et al.<sup>[117]</sup> erzielten nach 20 tägigem Kontakt einer 0,5 mol/L Dithiophosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) Lösung mit 3 mol/L Salpetersäure eine komplette Umsetzung zur Phosphinsäure. Freiderich et al.<sup>[114]</sup> beobachteten eine vollständige Zersetzung der 0,01 mol/L Dithiophosphinsäure Cyanex 301 nach zweistündigem Kontakt mit 1 mol/L Salpetersäure.

### 5.3.4 Stabilität von Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP)

Bevor im anschließenden Abschnitt auf die Langzeitstabilität von Dithiophosphinsäuren zusammen mit beispielsweise dem Synergisten Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) **26** eingegangen wird, wird in diesem Abschnitt zunächst die Langzeitstabilität dieses Phosphat TEHP alleine untersucht. Dazu wurde TEHP in Toluol gelöst und einem 3 mol/L Säurekontakt ausgesetzt. Analog zur bereits dargestellten Stabilitätsstudie des synergistischen Systems wird auch hier nach Entnahme eines Aliquots der Extraktionspartner (in diesem Fall (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**)) hinzugegeben. Die Extraktion mit gealterter TEHP-Lösung und frischer ungealterter Dithiophosphinsäure **25** führt im gesamten Beobachtungszeitraum zu konstanten Verteilungsverhältnissen (vgl. Abbildung 68). Dieses deutet darauf hin, dass der Säurekontakt der TEHP-Lösung keinen Einfluss auf das Extraktionsvermögen des synergistischen Systems hat. Wird die Langzeitstudie von TEHP in Kontakt mit Luft oder geringer konzentrierter Salzsäure (0,1 mol/L und 1 mol/L HCl) durchgeführt, werden ebenfalls konstante Extraktionsergebnisse vergleichbar mit den Ergebnissen in Abbildung 68 während des gesamten Langzeitversuchs erhalten.

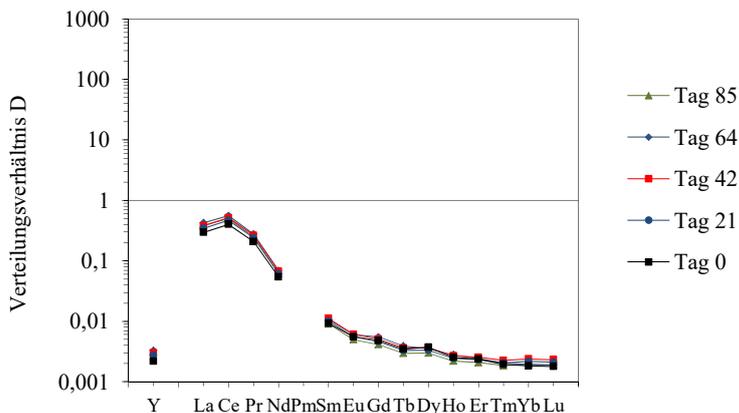


Abbildung 68. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit frischer (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und gealtertem TEHP (**26**) nach Kontakt von TEHP mit 3 mol/L HCl.

Org. Phase: 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>frisch</sub> (**25**) und 0,15 mol/L TEHP<sub>alt</sub> (**26**) in Toluol

Aq. Phase: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,075 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Extraktion: 60 min bei 22°C

### 5.3.5 Einfluss der Dithiophosphinsäurezerersetzung auf die Seltenerdextraktion im synergistischen System

Untersucht wird, welchen Einfluss die Alterung der Dithiophosphinsäure und des Phosphats TEHP auf das Extraktionsvermögen und die chemische Stabilität hat, wenn in einer prozessnahen Versuchsdurchführung die Dithiophosphinsäure *zusammen* mit dem Phosphat TEHP in Lösung altert. Wie in Abbildung 69 schematisch dargestellt, wurden dazu die Dithiophosphinsäure (DTPS) und das Phosphat zusammen dem Säurekontakt ausgesetzt. In bestimmten Zeitabständen wurde ein Aliquot dieser gealterten TEHP-Dithiophosphinsäure-Lösung entnommen, mit der anschließend ein Seltenerdgemisch extrahiert wurde.

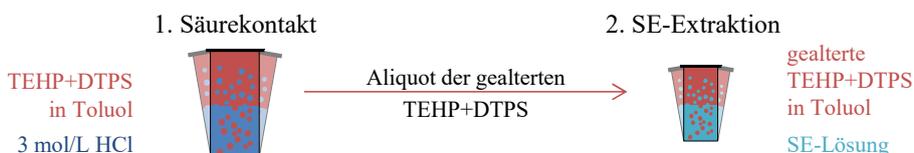


Abbildung 69. Schematische Darstellung der Stabilitätsstudie von Dithiophosphinsäuren (DTPS) und des Synergisten Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) (**26**) nach Kontakt mit 3 mol/L Salzsäure und anschließender Seltenerdextraktion (SE-Extraktion).

In Abbildung 70 sind die Verteilungsverhältnisse der einzelnen Seltenen Erden nach Extraktion mit  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  (**25/26**),  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  (**14/26**) oder  $(\text{FPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  (**16/26**) nach fortschreitender Kontaktzeit mit 3 mol/L HCl dargestellt. Dort ist bei allen Extraktionssystemen deutlich auffällig, dass leichte Lanthanide (La-Pr) geringfügig schlechter und mittelschwere und schwere Lanthanide (Nd-Lu) mit zunehmender Ordnungszahl deutlich besser extrahiert werden.

Die Änderungen der Extraktionsergebnisse bewirken, dass bei allen drei Systemen die zu Beginn steile Verbindungslinie zwischen  $\text{Pr}^{3+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  mit fortschreitendem Säurekontakt abflacht. Dieses führt zum Verlust der besonders hohen Selektivität des Pr/Nd Pärchens, welche diese Dithiophosphinsäure/TEHP Systeme auszeichnet. Der zeitliche Verlauf des Pr/Nd Separationsvermögens wird herangezogen, um eine Stabilitätsrangfolge dieser drei synergistischen Systeme aufzustellen. Aus Abbildung 71 wird deutlich, dass die Pr/Nd Selektivität bei allen drei Extraktionsmitteln **25/26**, **14/26** und **16/26** mit dem Systemalter abnimmt, wobei die Abnahme der Selektivität bei **14/26** geringer ausfällt. Dieses führt zu der Schlussfolgerung, dass das **14/26** System geringfügig langzeitstabiler zu sein scheint.

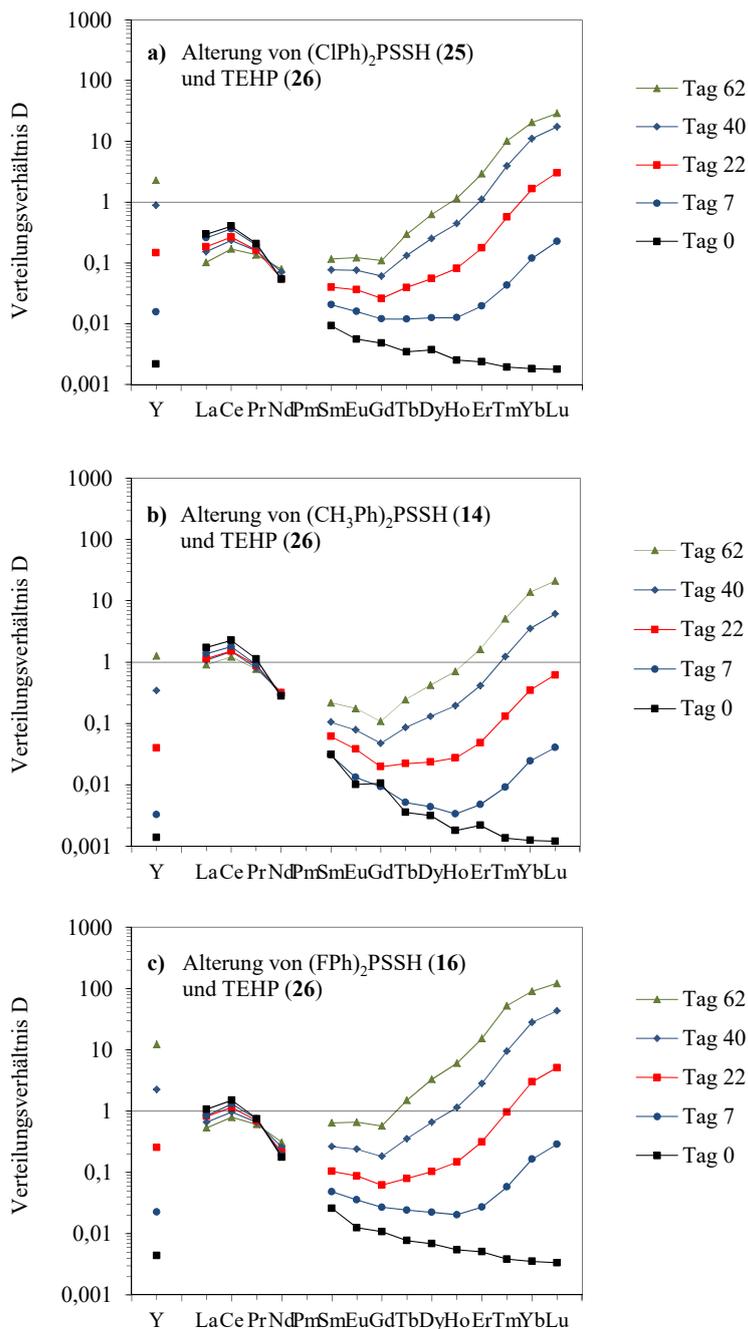


Abbildung 70. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit Dithiophosphinsäure (DTPS<sub>alt</sub>) a) (ClPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP, b) (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>PSSH/TEHP oder c) (FPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP und TEHP (TEHP<sub>alt</sub>) nach Kontakt mit 3 mol/L HCl.

Org. Phase: 0,5 mol/L DTPS<sub>alt</sub> und 0,15 mol/L TEHP<sub>alt</sub> (26) in Toluol

Aq. Phase<sub>(25)</sub>: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,075 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Aq. Phase<sub>(14, 16)</sub>: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,005 mol/L HCl<sub>initial</sub>

Extraktion: 60 min bei 22°C

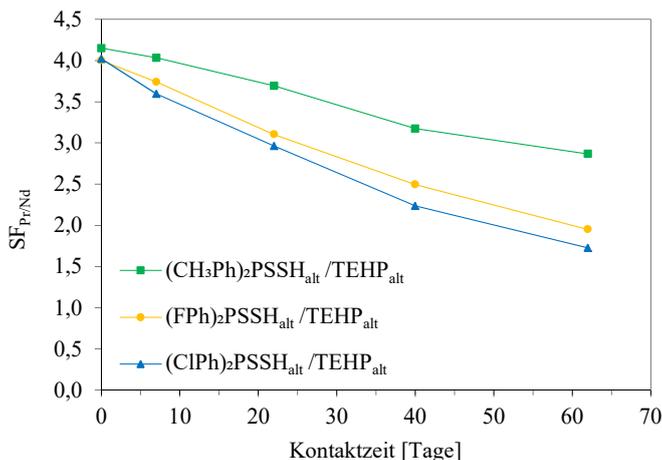


Abbildung 71. Abtrennfaktoren  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}}$  des Seltenerdpaars Pr/Nd nach der Extraktion mit gealterter Dithiophosphinsäure und gealtertem TEHP (**26**) mit fortschreitender Kontaktzeit von Dithiophosphinsäure und TEHP (**26**) gelöst in Toluol mit 3 mol/L HCl.

Org. Phase: 0,5 mol/L  $\text{DTPS}_{\text{alt}}$  und 0,15 mol/L  $\text{TEHP}_{\text{alt}}$  (**26**) in Toluol

Aq. Phase<sub>(25)</sub>:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{SECl}_3$  in 0,075 mol/L  $\text{HCl}_{\text{initial}}$

Aq. Phase<sub>(14, 16)</sub>:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{SECl}_3$  in 0,005 mol/L  $\text{HCl}_{\text{initial}}$

Extraktion: 60 min bei 22°C

In Abbildung 72 wird dargestellt, dass am Beispiel von  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  der Kontakt mit verdünnter Salzsäure (0,1 mol/L, 1 mol/L), mit Luft oder mit Argon (Inert-Atmosphäre) ebenfalls wie nach Kontakt mit 3 mol/L HCl zu abfallenden Pr/Nd Abtrennfaktoren führt. Somit lässt sich der Säureeinfluss als Grund für die Zersetzung des Extraktionsmittels ausschließen.

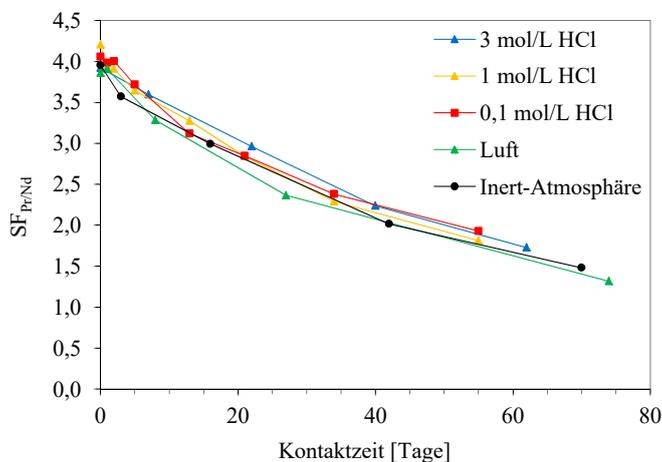


Abbildung 72. Abtrennfaktoren  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}}$  des Seltenerdpaars Pr/Nd nach der Extraktion mit  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und TEHP (**26**) nach Säurekontakt, Luftkontakt oder in inerter Atmosphäre.

Org. Phase: 0,5 mol/L  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol

Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{SECl}_3$  in 0,075 mol/L  $\text{HCl}_{\text{initial}}$

Extraktion: 60 min bei 22°C

Zusammenfassend werden die Separationsergebnisse für das synergistische System aus  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und TEHP (**26**) in Abbildung 73 dargestellt. Erkennbar ist, dass durch die Alterung der Dithiophosphinsäure alleine der  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}}$  Wert nach 62 Tagen nur gering herabgesetzt wird (vgl. schwarze Kurve). Die Alterung des Synergisten in Abwesenheit der Dithiophosphinsäure führt zu Pr/Nd Abtrennfaktoren, die auch nach 85 Tagen immer noch unverändert bei  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}} \approx 4,0$  verbleiben (vgl. rote Kurve). Bei einer prozessnäheren Studie wurde die Dithiophosphinsäure und das Phosphat *zusammen* in Lösung dem Alterungsprozess ausgesetzt. Dabei werden drastisch veränderte Extraktionsergebnisse erhalten, welche zu einer deutlichen Verminderung der Pr/Nd Selektivität führen (vgl. blaue Kurve). Diese Beobachtungen lassen annehmen, dass während der Alterung der Dithiophosphinsäure **25** und des Phosphats **26** Zersetzungsreaktionen begünstigt werden. Welche Zersetzungsreaktionen zu dieser drastischen Änderung des Extraktions- und Separationsverhaltens geführt haben könnten, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

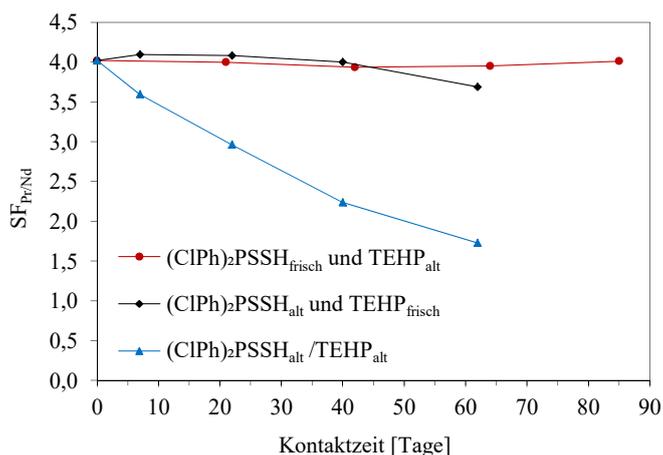


Abbildung 73. Abtrennfaktoren  $\text{SF}_{\text{Pr/Nd}}$  des Seltenerdpaars Pr/Nd nach der Extraktion mit frischer  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und gealtertem TEHP (**26**) (rote Kurve), mit gealterter  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und frischem TEHP (**26**) (schwarze Kurve) und mit in Lösung zusammen gealterter  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und gealtertem TEHP (**26**) mit fortschreitender Kontaktzeit mit 3 mol/L HCl.

Org. Phase: 0,5 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und 0,15 mol/L TEHP (**26**) in Toluol

Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{SECl}_3$  in 0,075 mol/L  $\text{HCl}_{\text{initial}}$

Extraktion: 60 min bei 22°C

### 5.3.6 Identifikation der Zersetzungsprodukte von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP mittels <sup>31</sup>P-NMR und GC-MS

Zur Identifikation der Zersetzungsprodukte einer gealterten (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Lösung werden zwei Hypothesen formuliert, welche im Anschluss durch kernspinresonanzspektroskopische Untersuchungen validiert werden:

1. Hypothese: Die Anwesenheit des Phosphats TEHP begünstigt eine schnellere Hydrolysekinetik. In diesem Fall führt eine <sup>31</sup>P-NMR Studie der gealterten (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Lösung zur signifikanten Zunahme der <sup>31</sup>P-Signalintensität der Monothiophosphinsäure (**31** und **32**) als auch von der (Dioxo)Phosphinsäure (**21**).
2. Hypothese: Eine Reaktion der Dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH und des Phosphats TEHP trägt zur Bildung neuer Phosphorspezies bei. Diese neuen Verbindungen führen im <sup>31</sup>P-NMR Spektrum zur Entstehung neuer <sup>31</sup>P-Signale, die bei der Alterung von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH bis jetzt noch nicht beobachtet wurden.

Im Folgenden wird anhand einer <sup>31</sup>P-NMR Studie untersucht, welche der beiden Hypothesen zutrifft. Dazu wurde das 1:1 Gemisch aus (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) in Toluol-*d*<sub>8</sub> gelöst und zu Messbeginn (t=0) und nach 134 Tagen am <sup>31</sup>P-NMR Spektrometer vermessen. Zudem wurden TEHP und auch (CIPh)<sub>2</sub>PSSH jeweils einzeln in Toluol-*d*<sub>8</sub> gelöst und zu denselben Zeitpunkten wurden <sup>31</sup>P-NMR Spektren dieser Lösungen aufgenommen. Die <sup>31</sup>P-NMR Spektren bei Messbeginn der (CIPh)<sub>2</sub>PSSH-Lösung, TEHP-Lösung und des (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP-Gemisches sind in Abbildung 74 dargestellt. Das Spektrum des Gemisches setzt sich erwartungsgemäß aus einer Überlagerung der Spektren der Einzelsubstanzen zusammen.

Die drei Spektren der 134 Tage gealterten (CIPh)<sub>2</sub>PSSH-, TEHP- und (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP-Lösungen sind in Abbildung 75 dargestellt. Im oberen Spektrum der gealterten Dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH lässt sich erwartungsgemäß ein deutliches <sup>31</sup>P-NMR Signal bei 67,01 ppm erkennen, welches dem oxidativen Zerfallsprodukt bereits zugeordnet werden könnte (vgl. Abschnitt 5.3.3). Im unteren Spektrum von Abbildung 75 lässt sich in der gealterten (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP-Lösung ebenfalls ein <sup>31</sup>P-NMR Signal bei 67,01 ppm erkennen, welches jedoch eine geringere Intensität besitzt als im Spektrum der reinen gealterten Dithiophosphinsäure. Das Spektrum der gealterten Reinsubstanz TEHP verbleibt wie erwartet unverändert. In Abbildung 75 lässt sich zudem beobachten, dass keine erkennbaren Intensitätszuwächse der <sup>31</sup>P-NMR Signale bei 71,88 ppm, 40,29 ppm und 27,99 ppm auftreten, was gegen die

Bildung der Hydrolyseprodukte Monothiophosphinsäure (**31** und **32**) und (Dioxo)Phosphinsäure (**21**) spricht. Aus diesem Grund ist die 1. Hypothese widerlegt.

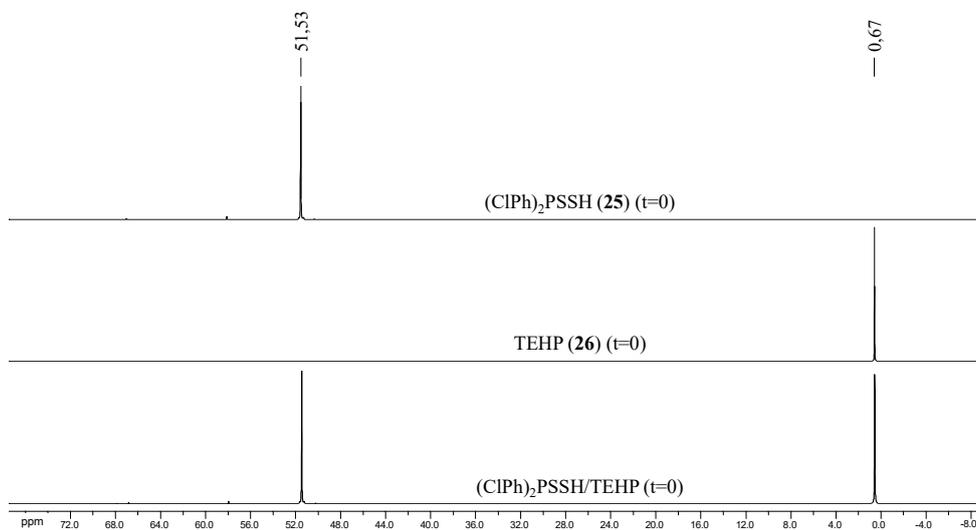


Abbildung 74. <sup>31</sup>P-NMR Spektren von reinem (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) gelöst in Toluol-*d*<sub>8</sub> (oben), reinem TEHP (**26**) gelöst in Toluol-*d*<sub>8</sub> (mitte) und vom 1:1 Gemisch aus (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) gelöst in Toluol-*d*<sub>8</sub> (unten). Spektren wurden wenige Stunden nach dem Ansetzen der Proben aufgenommen (Probenalter t=0 Tage).

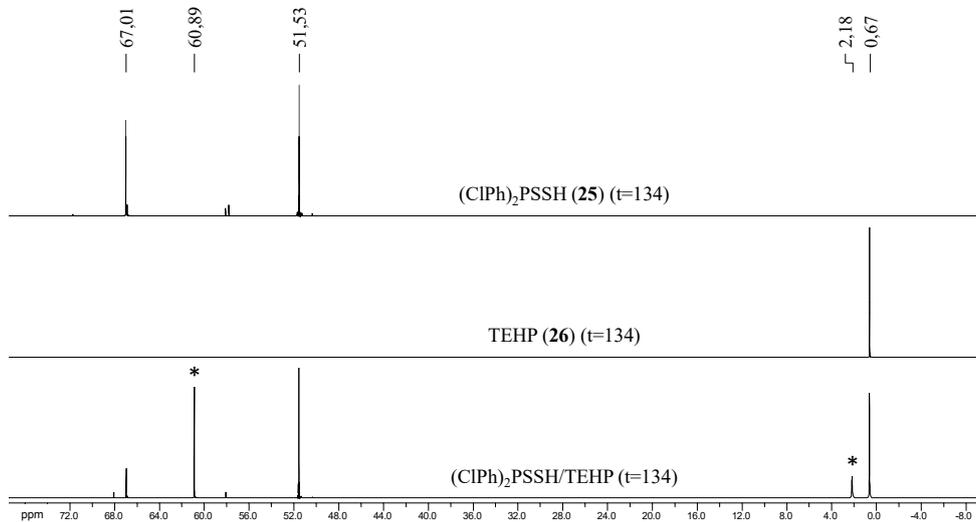


Abbildung 75. <sup>31</sup>P-NMR Spektren von 134 Tagen gealtertem reinem (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) gelöst in Toluol-*d*<sub>8</sub> (oben), 134 Tagen gealtertem reinem TEHP (**26**) gelöst in Toluol-*d*<sub>8</sub> (mitte) und von 134 Tagen gealtertem 1:1 Gemisch aus (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) gelöst in Toluol-*d*<sub>8</sub> (unten). (Probenalter t=134 Tage).

Des Weiteren lassen sich in der gealterten  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ -Lösung mit \* gekennzeichnete Signale bei 60,89 ppm und bei 2,18 ppm identifizieren, die im Spektrum des reinen gealterten  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  nicht auftreten. Da zudem die Signalintensität des TEHP-Signals bei 0,67 ppm zurückgegangen ist, deutet dieses darauf hin, dass das TEHP während der Alterung der Lösung zersetzt und ein TEHP-strukturähnliches Reaktionsprodukt gebildet wurde. Dieses spricht für die Gültigkeit der 2. Hypothese, bei der angenommen wurde, dass eine Reaktion der beiden Ausgangskomponenten zur Bildung neuer Phosphorspezies und somit neuer  $^{31}\text{P}$ -Signale führt. Dass die neuen Signale durch eine Reaktion von  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  und TEHP entstehen, wird folgend durch weitere  $^{31}\text{P}$ -NMR Studien untermauert.

In einer weiteren  $^{31}\text{P}$ -NMR Stabilitätsstudie wurden unterschiedliche  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}:\text{TEHP}$ -Verhältnisse (8:2, 1:1 und 2:8) verwendet und ausgewählte  $^{31}\text{P}$ -NMR Signalintensitäten von gealterten  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ -Lösungen sind in Abbildung 76 dargestellt. Dort lässt sich eine deutliche Korrelation zwischen den Konzentrationsverhältnissen der Ausgangssubstanzen und der Signalintensitäten der gebildeten Zersetzungsprodukte erkennen. Die höchste Signalintensität der Disulfidbrücke "P-S-S-P" **34** wird bei gleichzeitig hoher  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  Konzentration erzielt, was darauf hindeutet, dass die Bildung von **34** direkt an  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  gekoppelt ist. Die Bildung der Substanzen mit Signalen bei 60,89 ppm und 2,18 ppm hängt jedoch von der Konzentration an  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  und TEHP ab, da nur ein 1:1 Verhältnis von  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}:\text{TEHP}$  zur höchsten Signalintensität bei 60,89 ppm und 2,18 ppm führt. Diese Beobachtung bekräftigt die Vermutung, dass die beiden neuen Substanzen Produkte einer Reaktion aus  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  und TEHP sind, da beide Ausgangskomponenten in ausreichender Konzentration vorliegen müssen. Welche Reaktion zur Bildung dieser beiden neuen Phosphorspezies geführt haben könnte, wird im folgenden Abschnitt untersucht.

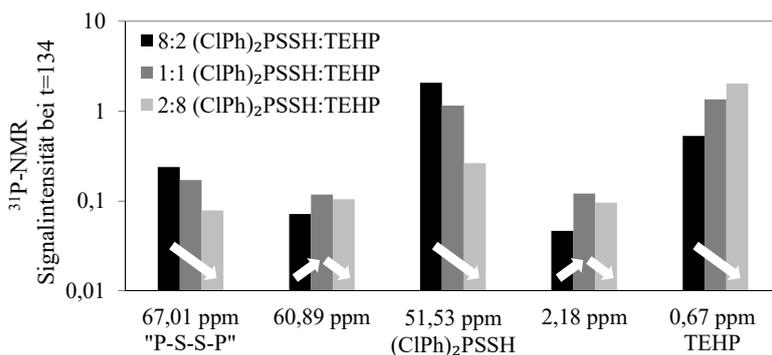


Abbildung 76. Intensitäten ausgewählter  $^{31}\text{P}$ -Signale der 134 Tage alten  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ -Lösung in Toluol- $d_8$  bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen bei jeweils einer Gesamtkonzentration von 0,65 mol/L.

Wie bereits in den theoretischen Grundlagen (Abschnitt 2.2.4) dargestellt, wurde in einer früheren Studie<sup>[192]</sup> eine Reaktion des sauerstoffhaltigen Cyanex 272 und TBP beobachtet. Dabei greift der Sauerstoff der Phosphinsäure Cyanex 272 in einem nukleophilen Angriff das Phosphat an, wobei die Bildung der korrespondierenden Butylester-Spezies und der Di(*n*-butyl)phosphorsäure (DBP) eintritt. Im Folgenden wird untersucht, ob sich dieser Mechanismus auf die Reaktion von Dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und Phosphat TEHP (**26**) übertragen lässt. Das Sulfidion (S<sup>-</sup>) von (CIPh)<sub>2</sub>PSS<sup>-</sup> ist im Vergleich zum Sauerstoffanion von Cyanex 272 ein stärkeres Nukleophil. Schwefel weist einen größeren Ionenradius als Sauerstoff auf, so dass sein voluminöseres Zentrum leichter deformierbar und somit rascher in der Lage ist eine Abgangsgruppe zu verdrängen.<sup>[193]</sup> Aus diesem Grund ist das Sulfidion von (CIPh)<sub>2</sub>PSS<sup>-</sup> zu einer nukleophilen Substitution am partiell positiv geladenem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Ethylhexyl-Restes (EH) des Tri(ethylhexyl)phosphats TEHP in der Lage, wobei die Dithiophosphinsäure zum korrespondierenden Thioester der Form (CIPh)<sub>2</sub>PSS-EH umgewandelt wird (vgl. Abbildung 77).

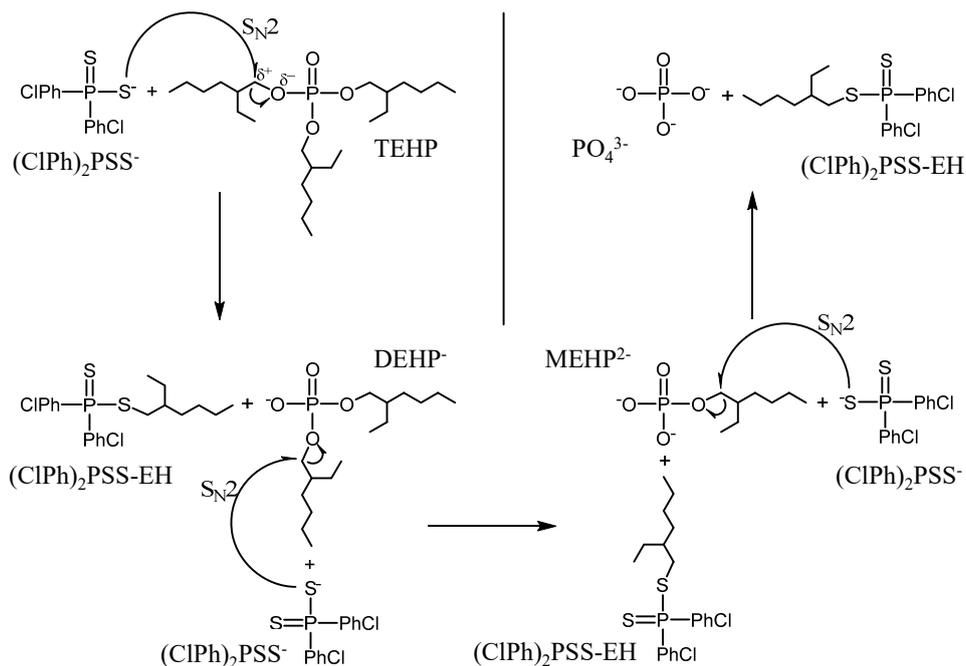


Abbildung 77. Bimolekulare nukleophile Substitution (S<sub>N</sub>2-Reaktion) von Bis(chlorphenyl)dithiophosphinsäure (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) an Tri(ethylhexyl)phosphats TEHP (**26**).

In Abbildung 77 ist erkennbar, dass eine  $S_N2$ -Reaktion zwischen  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  und TEHP im ersten Schritt zur Bildung der analogen Di(ethylhexyl)phosphorsäure HDEHP führt und durch weitere Substitutionen die Mono(ethylhexyl)phosphorsäure  $\text{H}_2\text{MEHP}$  sowie zuletzt die Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gebildet werden. Bei jedem dieser Substitutionsschritte entsteht zudem  $(\text{CIPh})_2\text{PSS-EH}$ . Nachfolgend wird untersucht, ob die in Abbildung 77 dargestellten Zersetzungsprodukte den bislang noch nicht identifizierten  $^{31}\text{P}$ -Signalen bei 60,89 ppm und 2,18 ppm zugeordnet werden können. Dazu sind in Tabelle 38 die chemischen Verschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -Signale dieser Zersetzungsprodukte aufgeführt. Die Berechnung der chemischen Verschiebungen des  $^{31}\text{P}$ -NMR Signals des  $(\text{CIPh})_2\text{PSS-EH}$  Thioesters liefert einen Wert von 64,9 ppm, der aufgrund der geringeren Konzentration der Substanz dem Signal bei der chemischen Verschiebung von 60,89 ppm zugeordnet wird. Das im  $^{31}\text{P}$ -NMR beobachtbare Signal bei 2,18 ppm kann keinem Zersetzungsprodukt eindeutig zugeordnet werden, weil sich die Reaktionsprodukte HDEHP und  $\text{H}_2\text{MEHP}$  nur um wenige zehntel ppm unterscheiden.

Tabelle 38. Referenzwerte der chemischen Verschiebungen des  $^{31}\text{P}$ -Signals „ $^{31}\text{P}$ -Shift“ in ppm von  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (25) und TEHP (26) und von deren Reaktionsprodukten.

	$(\text{CIPh})_2\text{PSS-EH}$	$(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$	TEHP	HDEHP	$\text{H}_2\text{MEHP}$
$^{31}\text{P}$ -Shift [ppm]	64,9**	51,5*	0,69*	1,34*	1,49**

\* gemessener Wert; \*\* berechneter Wert mit ACD/I-Lab 2.0<sup>[191]</sup>

**Identifikation der Reaktionsprodukte mittels GC-MS** – Eine eindeutige Identifikation der Reaktionsprodukte erfolgt mithilfe einer gaschromatographischen (GC) Studie gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS). Dazu wurden vier  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH/TEHP}$  Lösung in einem 1:1 ( $(\text{CIPh})_2\text{PSSH:TEHP}$  Verhältnis in Toluol angesetzt und nahezu zehn Monate (293 Tage) altern gelassen. Die Gaschromatogramme der gealterten  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH/TEHP}$ -Lösungen sind in Abbildung 78 dargestellt. Die Peaks bei einer Retentionszeit von  $t_R=26,79$  min und von  $t_R=30,91$  min konnten in Vorversuchen TEHP und dem derivatisierten  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  zugeordnet werden. Durch eine vorherige Kalibrierung der Substanzkonzentrationen von  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  und TEHP lassen sich aus den relativen Häufigkeiten der Substanzpeaks die Substanzkonzentrationen berechnen. In Tabelle 39 lässt sich erkennen, dass die Konzentrationen von  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  und TEHP mit zunehmendem Alter der Lösung abnehmen. Dieses steht im Einklang mit den bisherigen Ergebnissen und bekräftigt die Vermutung, dass eine Reaktion von  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  mit TEHP stattfindet, die zur Konzentrationsabnahme dieser Edukte führt. Des Weiteren lassen die Gaschromatogramme in Abbildung 78 die Entstehung von neuen Peaks bei beispielsweise  $t_R=16,82$  min und  $t_R=41,42$  min erkennen, welche im Folgenden mithilfe ihrer Massenspektren identifiziert werden.

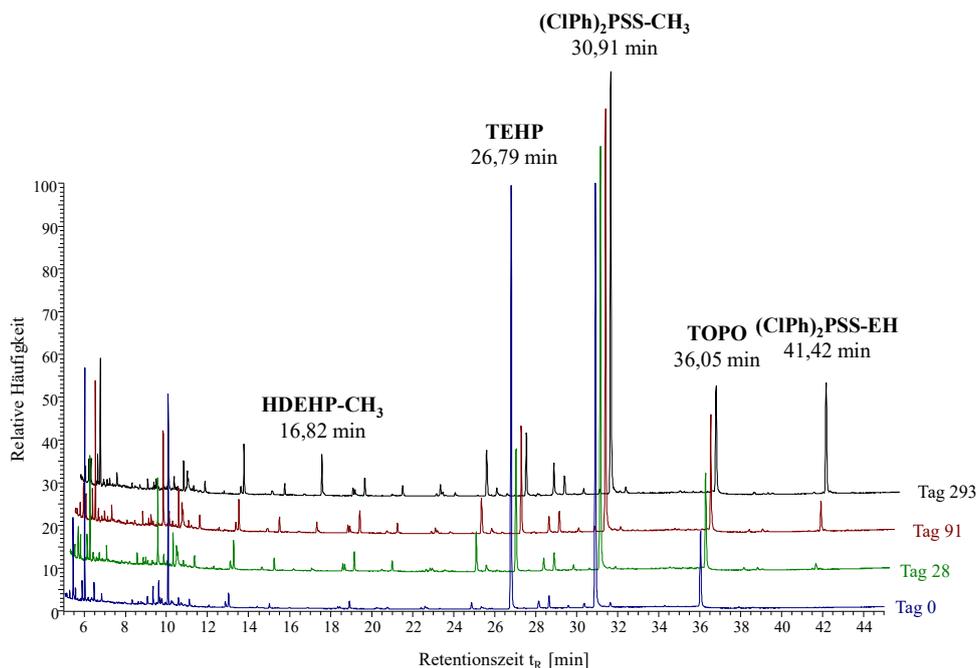


Abbildung 78. Gaschromatogramme der (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP-Lösungen nach 0, 28, 91 und 293 Tagen mit internem Standard (TOPO) nach Derivatisierung mit DMF-DMA in Pyridin erhalten auf einer ZB-5-MS-Säule (60 m x 0,25 mm, 0,25 µm Filmdicke) mit massenspektrometrischer Detektion.

Tabelle 39. Berechnete Konzentrationen in mol/L von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und TEHP (**26**) aus der relativen Häufigkeit des Substanzpeaks bei angegebener Retentionszeit ( $t_R$ ).

	$t_R$ [min]	Konzentration [mol/L]			
		0 Tage	28 Tage	91 Tage	293 Tage
TEHP ( <b>26</b> )	26,79	0,509	0,148	0,091	0,064
(CIPh) <sub>2</sub> PSSH ( <b>25</b> )	30,91	0,499	0,381	0,322	0,331

Die Identifikation der Substanz bei einer Retentionszeit von  $t_R=16,82$  min im Gaschromatogramm der 293 Tage alten (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP-Lösung erfolgt mithilfe des Massenspektrums. Abbildung 79 zeigt das Massenspektrum des Peaks bei  $t_R=16,82$  min, welches durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) erhalten wurde. Unter den Bedingungen der EI sind ausschließlich Fragmentpeaks sichtbar. Der Basispeak im Massenspektrum liegt bei  $m/z=113$  und der zweitintensivste bei  $m/z=95$ . Das Fragmentierungsschema von HDEHP in Abbildung 80 zeigt die schrittweise Abspaltung der Ethylhexylfragmente mit  $m/z=113$  unter Bildung von Monoethylhexylphosphat ( $m/z=208$ ) und schließlich Phosphat ( $m/z=95$ ). Das Massenspektrum von HDEHP als Referenzsubstanz zeigt ein identisches Fragmentierungsmuster. Darüber hinaus eluiert der HDEHP-Standard zur gleichen Retentionszeit, so dass es sich bei dem Peak bei  $t_R=16,82$  min eindeutig um derivatisiertes HDEHP handelt.

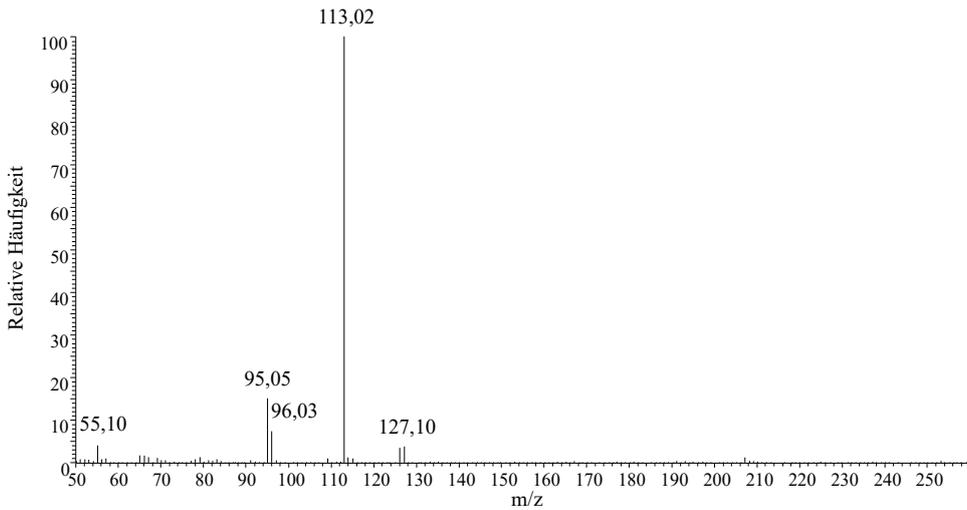


Abbildung 79. Massenspektrum des Peaks bei  $t_R=16,82$  min (HDEHP) aus dem Gaschromatogramm der  $(CIPh)_2PSSH/TEHP$ -Lösung, Tag 293 erhalten mit GC-MS und Elektronenstoß-Ionisation (EI).

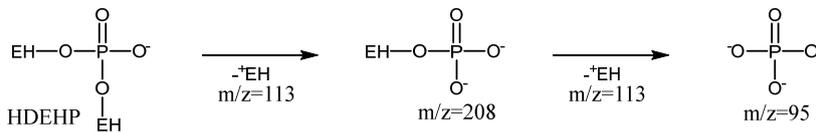


Abbildung 80. Fragmentierungsschema von Di(ethylhexyl)phosphat HDEHP unter EI-Bedingungen; EI=Elektronenstoß-Ionisation; EH=Ethylhexyl-Rest ( $C_8H_{17}$ ).

Das Reaktionsprodukt bei einer Retentionszeit von  $t_R=41,42$  min (vgl. Abbildung 78) zeigt eine deutlich höhere Retentionszeit als die beiden ursprünglichen Substanzen, was für einen unpolaren Metaboliten spricht. Abbildung 81 zeigt das Massenspektrum dieser Substanz bei  $t_R=41,42$  min, erhalten nach Elektronenstoß-Ionisation (EI).

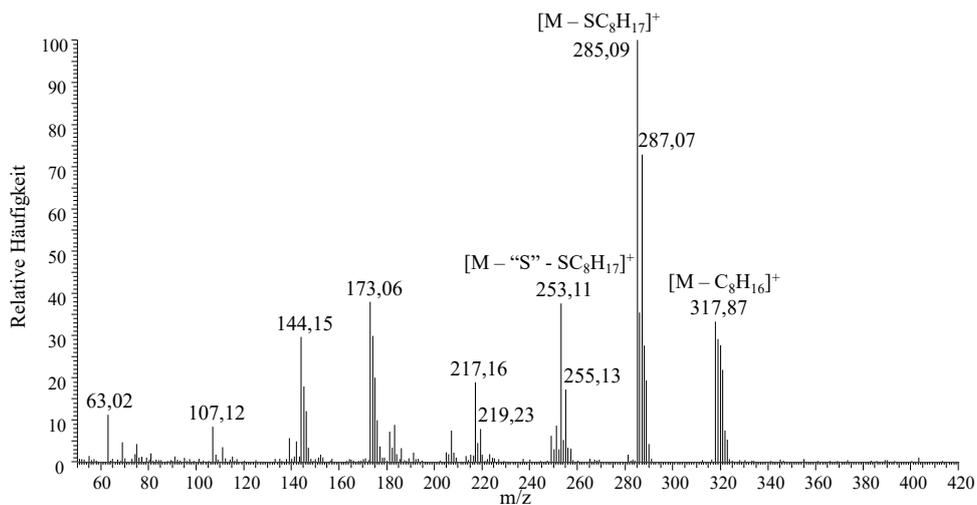


Abbildung 81. Massenspektrum des Peaks bei  $t_R=41,42$  min aus dem Gaschromatogramm der  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ -Lösung, Tag 293 erhalten mit GC-MS und Elektronenstoß-Ionisation (EI).

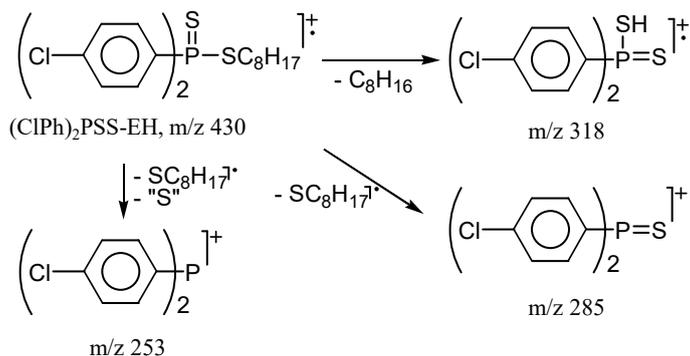


Abbildung 82. Fragmentierungsschema des neu gebildeten Metaboliten PSSEH unter EI-Bedingungen

Da die Elektronenstoß-Ionisation (EI) als harte Ionisation kaum Molekülpeaks stattdessen aber Fragmentpeaks liefert, wurde die Reaktionslösung in ein GC-TOF-MS mit chemischer Ionisation (CI) injiziert. Unter den Bedingungen der CI, welche ein „sanftes“ Ionisierungsverfahren ist, bilden sich typischerweise als Hauptfragmente geladene Molekülonen des Typs  $[\text{M}+\text{H}]^+$  (vgl. Abbildung 83). Aufgrund der natürlichen  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Isotopenverteilung im Massenspektrum von Abbildung 83 spaltet sich der Molekülpeak in 3 Peaks bei  $m/z=431$ ,  $m/z=433$  und  $m/z=435$  auf entsprechend  $[\text{}^{35}\text{Cl}_2\text{-M} + \text{H}]^+$ ,  $[\text{}^{35}\text{Cl-}^{37}\text{Cl-M} + \text{H}]^+$  und  $[\text{}^{37}\text{Cl}_2\text{-M} + \text{H}]^+$ . (Hier steht M für Molekül.)

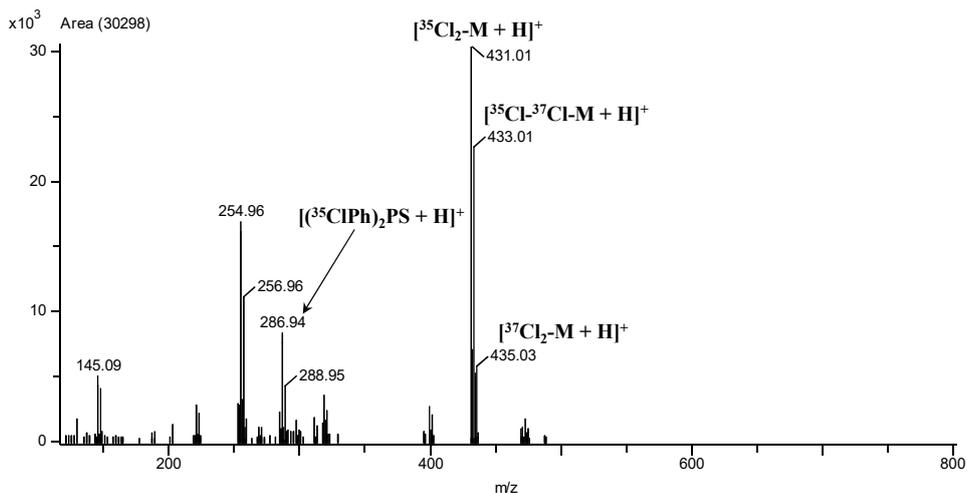


Abbildung 83. Massenspektrum des Peaks bei  $t_R=41,42$  min aus dem Gaschromatogramm der  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ -Lösung, Tag 293 erhalten mit GC-TOF-MS und chemischer Ionisation (CI, Isobutan als Reaktantgas).

Mittels der mit einem Fourier Transformations Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometers (FTICR-MS) im positiven Elektrospray-Ionisationsmodus (ESI(+)) ermittelte akkurate Masse von  $m/z=431,0587$  wurde mittels eines mathematischen Algorithmus die Summenformel  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{PS}_2$  ermittelt. Da unter ESI(+)-Bedingungen Addukte der Form  $[\text{M} + \text{H}]^+$  gebildet werden, lautet die Summenformel des gesuchten Metaboliten  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{PS}_2$ , das der Verbindung  $(\text{ClPh})_2\text{PSS-EH}$  entspricht. Mit Kenntnis der Molekülmasse konnte nun auch das Fragmentierungsmuster des EI-Massenspektrums in Abbildung 81 gedeutet werden. In einer McLafferty-Umlagerung bildet sich zunächst aus  $(\text{ClPh})_2\text{PSS-EH}^+$  unter Abspaltung von Ethylhexen  $(\text{ClPh})_2\text{SSH}^+$  ( $m/z=318$ ) (vgl. dazu das Fragmentierungsschema in Abbildung 82). Die Abspaltung von  $\text{SC}_8\text{H}_{17}$  führt zur Bildung des Fragmentions  $m/z=285$  und der zusätzliche Verlust von S zu  $(\text{ClPh})_2\text{P}^+$  ( $m/z=253$ ).

Durch vorherige Kalibrierung mit den Referenzsubstanzen  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ , TEHP und HDEHP sowie Versetzen der Reaktionslösungen mit dem internen Standard TOPO wurden die Konzentrationsänderungen im Alterungsprozess bestimmt. Für die Konzentrationsberechnung von  $(\text{ClPh})_2\text{PSS-EH}$ , das als Referenzsubstanz fehlte, wurde die Kalibration von  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$  zugrunde gelegt, womit der Trend der  $(\text{ClPh})_2\text{PSS-EH}$ -Konzentrationsänderung aber nicht dessen absolute Konzentration bestimmt werden konnte. Die Zu- und Abnahme der Konzentrationen von  $(\text{ClPh})_2\text{PSSH}$ , TEHP,  $(\text{ClPh})_2\text{PSS-EH}$  und HDEHP in Abhängigkeit des Alters der Lösung sind in Abbildung 84 dargestellt.

In Abbildung 84 ist erkennbar, dass mit fortschreitender Alterung der Lösung die ursprünglichen Substanzen 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH und 0,5 mol/L TEHP abgebaut werden und die Konzentrationen der Substitutionsprodukte (CIPh)<sub>2</sub>PSS-EH und HDEHP zunehmen. Nach 293 Tagen liegen bis zu 0,1 mol/L HDEHP und bis zu 0,15 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSS-EH in Lösung vor. Die Konzentration an (CIPh)<sub>2</sub>PSS-EH verläuft konstant oberhalb von HDEHP, was damit zusammenhängt, dass nach dem S<sub>N</sub>2 Angriff aus der weiteren Umsetzung von HDEHP auch H<sub>2</sub>MEHP gebildet werden kann. Aufgrund dessen wird hier davon ausgegangen, dass neben HDEHP auch weitere Zersetzungsprodukte wie H<sub>2</sub>MEHP entstehen.

Inwieweit die gebildeten Zersetzungsprodukte die Extraktionseigenschaften beeinflussen können, wird nachfolgend untersucht. Nach umfangreicher Literaturstudie wird an dieser Stelle davon ausgegangen, dass derivatisierte Dithiophosphinverbindungen wie (CIPh)<sub>2</sub>PSS-EH keine Affinität gegenüber Seltenen Erden zeigen. Das zweite Produkt HDEHP hingegen ist ein literaturbekanntes und industriell eingesetzter Ligand, der bereits mehrfach in dieser Arbeit untersucht wurde (siehe beispielsweise Abschnitt 5.1).

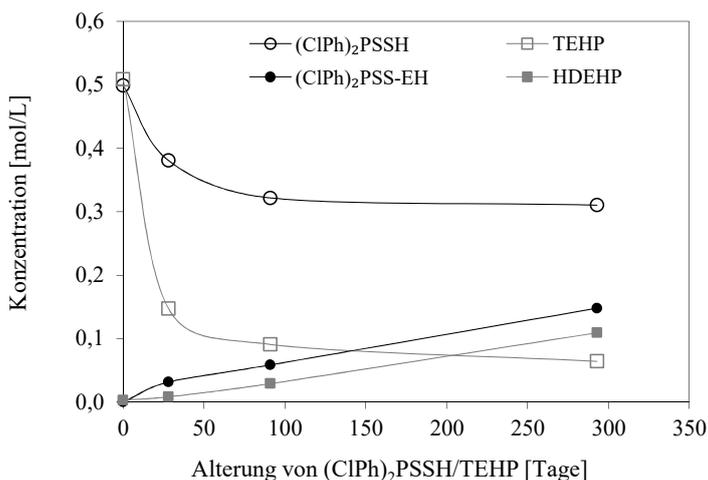


Abbildung 84. Konzentrationen von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (25), TEHP (26), (CIPh)<sub>2</sub>PSS-EH und HDEHP mit fortschreitendem Alter einer (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Lösung.

**Auswirkungen von HDEHP auf das Extraktionsverhalten von (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP** – Die Auswirkungen von HDEHP auf das Extraktionsverhalten des synergistischen (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP System werden in einer neuen Extraktionsreihe getestet. Dazu wird neben einer konstanten Konzentration an (CIPh)<sub>2</sub>PSSH und TEHP die Konzentration an HDEHP von 0-0,05 mol/L erhöht. Diese Extraktionsergebnisse werden dann mit den Ergebnissen der 62

Tage alten  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ -Lösung verglichen (vgl. Abbildung 85). Nach der bereits dargestellten Abbildung 84 müssten sich in einer 62 Tage alten  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ -Lösung näherungsweise 0,02 mol/L HDEHP befinden. So zeigt Abbildung 85, dass die Verteilungsverhältnisse mittelschwerer und schwerer Lanthanide nach der Extraktion mit der 62 Tage alten  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ -Lösung zwischen den Verteilungsverhältnisse der frisch angesetzte  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}/\text{DEHP}$  Lösung mit 0,01 mol/L und 0,05 mol/L HDEHP liegen. Dieses war zu erwarten, da HDEHP ein sauerstoffhaltiger harter Ligand ist, der bevorzugt schwerere Lanthanide koordiniert. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich annehmen, dass ausschließlich das Produkt HDEHP für den Anstieg der Verteilungsverhältnisse der gealterten  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$ -Lösung verantwortlich ist.

Eine geringe Abweichung der Extraktionsergebnisse ist bei leichten Lanthaniden (La-Nd) erkennbar. Der Grund für diesen Unterschied könnten die unter diesen Versuchsbedingungen konstanten  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ - und TEHP-Konzentrationen sein, wohingegen bei der 62 Tage alten Lösung die  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ - und TEHP-Konzentrationen aufgrund von Zersetzungsprozessen geringer liegen und somit der Einfluss des HDEHP stärker ausfällt.

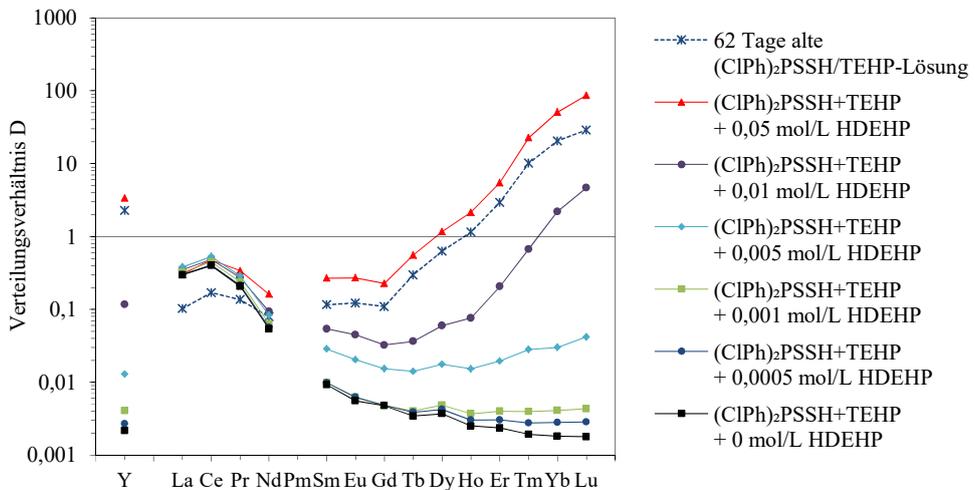


Abbildung 85. Verteilungsverhältnisse von Seltenen Erden nach der Extraktion mit  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**) und TEHP (**26**) und zunehmender Konzentration an HDEHP (**30**).

Org. Phase: 0,5 mol/L  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  (**25**), 0,15 mol/L TEHP (**26**) und 0-0,05 mol/L HDEHP (**30**)  
 Aq. Phase:  $10^{-4}$  mol/L  $\text{SECl}_3$  in 0,075 mol/L  $\text{HCl}_{\text{initial}}$   
 Extraktion: 60 min bei 22°C

**Einfluss des gebildeten HDEHP bei höherer Metallbeladung** – Die Extraktion einer höheren Metallkonzentration, wie sie in industriellen Separationsanlagen von bis zu mehreren 10 g/L (>0,07 mol/L) nicht unüblich ist, kann den Einfluss des sich bildenden HDEHP mindern. Durch höhere Metallkonzentrationen können Spuren von Extraktionsmittel-Verunreinigungen maskiert werden, so dass trotz HDEHP Bildung die Verteilungsverhältnisse und Abtrennfaktoren annähernd konstant verbleiben. Um dieses zu überprüfen, wird die gealterte (CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP Lösung entweder zur Extraktion einer 1,5·10<sup>-3</sup> mol/L Seltenerd-lösung oder einer deutlich konzentrierteren 2·10<sup>-2</sup> mol/L Praseodym- oder Neodymlösung eingesetzt. Wie in Abbildung 86 gezeigt, führt die Extraktion einer höher konzentrierten Metallionenlösung zum geringeren Abfall des Abtrennfaktors. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine höhere Konzentration an Metallionen zu einer höheren Beladung des Extraktionsmittels führt, was zugleich zur Maskierung der gebildeten HDEHP Verunreinigung führt. Ähnliche Beobachtungen machten auch Modolo et al.<sup>[160]</sup> mit der Dithiophosphinsäure Cyanex 301 und auch Musikas et al.<sup>[161]</sup> in seinen Extraktionsstudien mit Bis(2-ethylhexyl)dithiophosphorsäure (HDEHDTP), in denen nur Makromengen an Metallionen zur signifikanten Separation von Am(III)/Eu(III) führten.

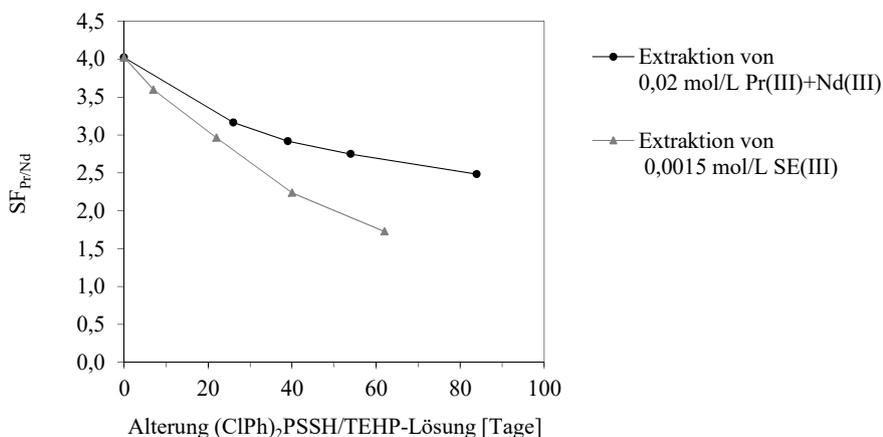


Abbildung 86. Abtrennfaktoren  $SF_{Pr/Nd}$  nach der Extraktion mit gealterter (CIPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) und gealtertem TEHP (**26**) nach fortschreitendem Kontakt mit 3 mol/L HCl.  
 Org. Phase: 0,5 mol/L (CIPh)<sub>2</sub>PSSH<sub>alt</sub> (**25**) und 0,15 mol/L TEHP<sub>alt</sub> (**26**) in Toluol  
 Aq. Phase<sub>Pr,Nd</sub>: 0,01 mol/L PrCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub> in 0,075 mol/L HCl<sub>initial</sub>  
 Aq. Phase<sub>SE</sub>: 10<sup>-4</sup> mol/L SECl<sub>3</sub> in 0,075 mol/L HCl<sub>initial</sub>  
 Extraktion: 60 min bei 22°C

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Dithiophosphinsäure (ClPh)<sub>2</sub>PSSH (**25**) kaum zersetzt wird und das Phosphat TEHP (**26**) chemisch stabil ist. Nur durch eine Reaktion von (ClPh)<sub>2</sub>PSSH und TEHP wird HDEHP (**30**) gebildet, welche eine deutlich stärkere Affinität gegenüber schwereren Lanthaniden zeigt. Schlussfolgernd lässt sich feststellen, dass die Beständigkeit des Extraktions- und Separationsvermögens des Extraktionsmittels aus (ClPh)<sub>2</sub>PSSH und TEHP nur durch einen im Extraktionsprozess integrierten Regenerationschnitt sichergestellt werden kann, auf diesen im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen wird.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von Seltenerdmetallen nimmt heutzutage in vielen industriellen und technischen Bereichen einen immer größer werdenden Stellenwert ein. Diese Elemente finden ihre Haupteinsatzgebiete beispielsweise in der Automobilindustrie oder der Informations-, Kommunikations-, Material- oder Energietechnik. Die Isolierung von reinen Seltenerdmetallen aus Erzen oder recycelbaren Materialien ist sehr anspruchsvoll, da die Elemente der Seltenen Erden sehr ähnliche chemische Eigenschaften aufweisen. Die Optimierung der Seltenerdabtrennung stand daher im Fokus dieser Arbeit, in der 1) neue Extraktionssysteme zur Separation von Seltenen Erden entwickelt, 2) die Stöchiometrie der extrahierten Komplexspezies analysiert und 3) die chemische Langzeitstabilität von Extraktionsmitteln untersucht wurde.

**Neue Extraktionssysteme auf Basis phosphororganischer Liganden** – Zur Entwicklung neuer selektiver Liganden für die Seltenerdabtrennung dienten als Vorlage literaturbekannte und kommerziell erhältliche sauerstoffhaltige Liganden wie PC-88A, HDEHP und Cyanex 272. Die in dieser Arbeit neu entwickelten Strukturisomere von PC-88A und von HDEHP waren  $(\text{PhO})_2\text{POOH}$  bzw.  $\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})\text{POOH}$ , welche in Extraktionsstudien beide eine gesteigerte Seltenerdaffinität erzielten. Diese Affinitätssteigerung ging auf Kosten einer guten Separation benachbarter Lanthanide. Als aromatische Strukturisomere von Cyanex 272 wurden die Phosphinsäuren  $\text{Ph}_2\text{POOH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  und  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  untersucht. Die beiden letzteren methyl- bzw. chlorid-substituierten Phosphinsäuren waren in polaren Lösungsmitteln wie *tert*-Butylbenzol oder Toluol gut löslich. Diese beiden Liganden wiesen gute Extraktionseigenschaften auf, wobei  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  aufgrund des stärker ausgeprägten -I Effekts des elektronegativeren Chlorid-Substituenten im Vergleich zu  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  stärker affin gegenüber Seltenerdmetallen war. Im Gegensatz zu den literaturbekannten aliphatischen Liganden lassen die Aromaten  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  und  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  auch aus wässrigen Medien mit hoher Säurestärke eine gute Affinität gegenüber Seltenerdmetallen erkennen. Somit kann eine pH Kontrolle oder der Einsatz von Puffersystemen während der Extraktion umgangen werden. Neben einer guten Affinität gegenüber Seltenerdmetallen waren die beiden Phosphinsäuren  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  und  $(\text{ClPh})_2\text{POOH}$  auch deutlich selektiver. Beispielsweise führte  $(\text{CH}_3\text{Ph})_2\text{POOH}$  zu einem Abtrennfaktor von  $SF_{\text{Pr/Nd}}=1,88$ , welches im Vergleich zum Stand der Technik (HDEHP ( $SF_{\text{Pr/Nd}}=1,06$ ) und PC-88A ( $SF_{\text{Pr/Nd}}=1,17$ )) eine deutliche Separationssteigerung darstellt.

Als weitere Ligandenklasse wurden Liganden mit „soften“ Donoren untersucht. „Softe“ d. h. weiche Donoren beinhalten Ionen mit einer hohen Basizität wie z. B. Schwefel, welche nach dem HSAB Prinzip bevorzugt mit Ionen mit geringer Ladungsdichte und großen Ionenradien wechselwirken. Zu den Liganden mit „soften“ Donoren zählen Dithiophosphinsäuren der Form  $X_2PSSH$  ( $X=R_{arom}$ ). Dieser basische Charakter der Dithiophosphinsäure kam erst durch die Anwesenheit eines Co-Extraktanden wie Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP) zur Ausprägung. Dieser synergistische Effekt im Extraktionssystem  $(ClPh)_2PSSH/TEHP$  führte dazu, dass bevorzugt leichtere und damit wegen der Lanthanidenkontraktion größere Lanthanide (La-Nd) bevorzugt komplexiert wurden. Diese Affinität zu leichteren Lanthaniden bewirkte gerade für das Seltenerdpaar Pr/Nd eine besonders gute Trennung mit einem Abtrennfaktor von  $SF_{Pr/Nd}=4,21$ . In der Literatur wurde bis jetzt bei vergleichbaren Extraktionsbedingungen über keinen höheren Pr/Nd Abtrennfaktor berichtet. Zudem wird in diesem Extraktionssystem vorrangig das leichtere Element koordiniert was zur dominanteren Abtrennung von Pr(III) gegenüber Nd(III) führt. Beispielsweise kann aus einem Seltenerdgemisch, welches La(III)- und Ce(III)-frei ist, eine selektive Pr(III)-Abtrennung nach bereits wenigen Trennstufen erfolgen. Als Anwendungsbeispiel wäre das Recycling von Neodym-Eisen-Bor Magneten zu benennen, welche auch Beimengungen von Praseodym und Dysprosium aufweisen.

Die Untersuchung von insgesamt *fünf* Dithiophosphinsäuren zeigte, dass die höchste Affinität gegenüber Seltenen Erden mit der zweifach Cl-substituierten Verbindung  $(Cl_2Ph)_2PSSH$  und die geringste Affinität mit  $Ph_2PSSH$  erhalten wurde. Mithilfe von atomistischen Modellrechnungen (DFT) wurde eine Korrelation der Elektronendichteverteilung an der PSSH Gruppe (Mulliken-Ladung) und der Extraktionsaffinität nachgewiesen. Eine eindeutige Wechselbeziehung zum Abtrennfaktor und der Ladung der funktionellen Gruppe des Liganden konnte aber nicht dargestellt werden.

Der Einfluss von *acht* Co-Extraktanden (vier Phosphonate, drei Phosphate und ein Phosphinoxid) auf die Extraktion mit der Dithiophosphinsäure  $(ClPh)_2PSSH$  wurde studiert. Screeningversuche zeigten, dass alle Co-Extraktanden zu Verteilungsverhältnissen führten, die oberhalb der Werte mit der freien Dithiophosphinsäure oder dem freien Co-Extraktand lagen, was in allen acht Fällen für einen synergetischen Effekt spricht. Die Stärke dieses Einflusses wurde mithilfe des synergistischen Koeffizienten (SC-Wert) bewertet. Eine hohe Selektivität wurde vor allem bei synergistischen Systemen mit geringeren SC-Werten ( $<500$ ) erreicht. Dazu gehörten Co-Extraktanden wie Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TEHP), Tri(*n*-hexyl)phosphat (THP) und Tri(*n*-butyl)phosphat (TBP).

**Stöchiometrie der extrahierten Komplexspezies** – Die Zusammensetzung der Seltenerd-komplexe im synergistischen System bestehend aus  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  und TEHP und im Extraktionssystem mit der Phosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  wurden mithilfe von Steigungsanalysen untersucht. Da in diesen Analysen die monomere Ligandenkonzentration benötigt wird, wurde anhand von  $^1\text{H-NMR}$  Studien zunächst die Aggregation (Oligomerisierung) dieser beiden Liganden bestimmt. Dabei wurde eine höhere Dimerisierungskonstante des sauerstoffhaltigen Liganden  $(\text{CIPh})_2\text{POOH}$  gefunden, die wie erwartet auf eine höhere Neigung zur Dimerenbildung im Vergleich zur Dithiophosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  hindeutete.

Die Steigungsanalyse der *SE(III)-(CIPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP-Extraktion* aus salzsaurem Medium deutete darauf hin, dass alle Seltenen Erden von drei Liganden koordiniert wurden und, gemäß des kationenaustauschenden Prinzips der einprotonigen Säure  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$ , drei Protonen freigesetzt wurden. In früheren Studien zur Stöchiometrie von Dithiophosphinsäurekomplexen aus salpetersauren Medien mit dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden wurde ebenfalls ein Metall:Ligand Verhältnis von 1:3 erhalten.<sup>[83,96]</sup> Da die Dithiophosphinsäuren über beide Schwefelatome der funktionellen Gruppe am Metallion koordinieren, wird eine Liganden-Koordinationszahl (CN) von  $\text{CN}_{(\text{CIPh})_2\text{PSSH}}=6$  erreicht. Des Weiteren wurde gezeigt, dass der Co-Extraktand TEHP aktiv an der Komplexbildung des Metallions teilnimmt. Aufgrund der Ergebnisse der Steigungsanalysen wurde angenommen, dass zur Komplexbildung der Elemente La(III) bis Sm(III) zwei und für die Komplexbildung von Eu(III) bis Lu(III) sowie Y(III) drei TEHP Moleküle benötigt werden. Die unterschiedliche Anzahl an koordinierenden Co-Extraktanden ist der entscheidende Grund für die hohe Selektivität des  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH/TEHP}$  System, welche bereits in früheren Studien dargestellt wurde.<sup>[96]</sup> Somit ergibt sich für dieses synergistische Dithiophosphinsäuresystem eine Gesamt-Koordinationszahl von  $\text{CN}_{(\text{CIPh})_2\text{PSSH}+\text{TEHP}}=8$  für La(III)-Sm(III) und von  $\text{CN}_{(\text{CIPh})_2\text{PSSH}+\text{TEHP}}=9$  für Eu(III)-Lu(III) und Y(III). Komplexe mit solch relativ hohen Koordinationszahlen von 8 bis 9 sind typisch für dreiwertige Lanthanide und werden in der Literatur zahlreich beschrieben

Die *SE(III)-(CIPh)<sub>2</sub>POOH-Extraktion* wurde ebenfalls mit Steigungsanalysen untersucht. Für alle Seltenen Erden wiesen die Analysen auf einen Komplex der Form  $\text{M}(\text{H}(\text{L})_2)_3$  hin. Diese Ergebnisse führten zu einem Ligand:Metall Verhältnis von 6:1 und zu einer Liganden-Koordinationszahl von  $\text{CN}_{(\text{CIPh})_2\text{POOH}}=6$ , was für Lanthanidkomplexe eine nicht unübliche Koordinationszahl darstellt. Die Bildung dieser Spezies konnte auch durch Studien von Jensen et al.<sup>[170]</sup> anhand von EXAFS und UV Absorptionsspektroskopie nachgewiesen werden. Dabei wurde gezeigt, dass drei  $\text{H}(\text{L})_2$  Moleküle jeweils über Wasserstoffbrückenbindungen dimeri-

siert vorliegen und als zweizähniger Ligand das Metallion komplexieren. Studien zur Extraktionsthermodynamik des Phosphinsäuresystems lieferten bei allen Seltenen Erden eine negative Enthalpieänderung  $\Delta H$ , was auf eine exotherme Extraktionsreaktion hindeutet. Die Entropieänderung  $\Delta S$  wurde mit Zunahme der Lanthanidenordnungszahl stetig positiver. Die Differenz der Gibbs-Energieänderung benachbarter Lanthanidenpaare ( $\Delta(\Delta G)_{Ln2/Ln1}$ ) wurde mit Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare  $SF_{Ln2/Ln1}$  verglichen. Anhand der vorliegenden Ergebnisse konnte keine Korrelation zwischen den thermodynamischen Daten und den Abtrennfaktoren benachbarter Lanthanidenpaare festgestellt werden.

Die Stöchiometrie des *Eu(III)-(ClPh)<sub>2</sub>POOH-Komplexes* wurde zusätzlich mittels zeitaufgelöster Laserfluoreszenzspektroskopie (engl. Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, TRLFS) verifiziert. Zum Vergleich wurde auch der *Eu(III)-(CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH-Komplex* mit der methylsubstituierten Phosphinsäure untersucht. Nach sukzessiver Erhöhung der Ligandenkonzentration traten bei (ClPh)<sub>2</sub>POOH und (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH drei neue deutlich erkennbare Fluoreszenzbanden auf. Die Auswertung führte zu einer Komplexspezies der Form ML<sub>3</sub>. Die Bestimmung der Lebensdauer der Eu((ClPh)<sub>2</sub>POOH)<sub>3</sub> und Eu((CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH)<sub>3</sub> Komplexe wurde aus dem Abklingverhalten der Eu(III)-Fluoreszenz nach der Extraktion aus salzsaurem und perchlorsaurem Medium erhalten. Die Ergebnisse ließen für alle vier Spezies lange Lebensdauern von über  $\tau_{Cl} > 3$  ms erkennen, die einem monoexponentiellen Zeitgesetz folgten. Diese langen Fluoreszenzlebensdauern von Eu(III) stimmen überein mit veröffentlichten Lebensdauern von vollständig koordinierten Komplexspezies.

**Chemische Langzeitstabilität von Extraktionsmitteln** – Industrielle Extraktionsmittel sollen aus ökologischer und ökonomischer Sicht chemisch stabil und dadurch lange nutzbar sein. Kommt es zur Degradation des Extraktionsmittels während der Nutzungsdauer, bilden sich Zersetzungsprodukte. Diese Zersetzungsprodukte können negative Einflüsse auf die Affinität und Selektivität gegenüber Metallionen haben. Um über einen langen Zeitraum gleichbleibende Extraktionseigenschaften zu gewährleisten, sollte einer möglichen Extraktionsmitteldegradation entgegengewirkt werden. Zur Entwicklung solcher Gegenmaßnahmen oder geeigneter Regenerationsschritte müssen zunächst die Zersetzungsprodukte und die Zersetzungsreaktionen bekannt sein, welche in dieser Arbeit untersucht wurden.

Bei der Stabilitätsstudie von sauerstoffhaltigen Liganden wie (CH<sub>3</sub>Ph)<sub>2</sub>POOH und (ClPh)<sub>2</sub>POOH sowie den beiden industriell eingesetzten Liganden PC-88A und HDEHP wurden nach mehrmonatigem Kontakt mit bis zu 3 mol/L HCl konstante Extraktionsergebnisse erzielt. Der sauerstoffhaltige Co-Extraktand TEHP zeigte ebenfalls unter den gleichen äußeren

Einflüssen konstante Extraktionsergebnisse. Dieses deutet darauf hin, dass Phosphinsäuren, Phosphonsäuren, Phosphorsäuren und Phosphate eine gute chemische Langzeitstabilität aufweisen.

Es ist bereits literaturbekannt, dass Dithiophosphinsäuren nach Kontakt mit oxidierenden Säuren wie  $\text{HNO}_3$  innerhalb weniger Tage vollständig zersetzt werden.<sup>[117]</sup> Aus diesem Grund wurden Langzeitstudien mit der Dithiophosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  unter verschiedenen Bedingungen (3 mol/L HCl, 1 mol/L HCl, 0,1 mol/L HCl, Luftkontakt und Argon-Inertatmosphäre) durchgeführt. Unabhängig von den äußeren Bedingungen zeigte  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  nach dreimonatigem Kontakt nur eine 5-10 %-ige Zersetzung, was für industrielle Prozesse eine annehmbare Zersetzungsquote darstellt. Anhand von  $^{31}\text{P}$ -NMR Ergebnissen wurde nachgewiesen, dass die Degradation der Dithiophosphinsäure die Bildung einer Disulfidbrückenverbindung und der analogen (Mono)Thiophosphinsäure hervorruft. Vor allem letztere besitzt aufgrund ihres höheren Anteils an Sauerstoff eine stärkere Affinität gegenüber schwereren Lanthaniden. Somit bewirkten bereits Spuren dieser (Mono)Thiophosphinsäure einen geringen Anstieg der Verteilungsverhältnisse.

Die chemische Stabilität des im Rahmen dieser Arbeit optimierten Extraktionssystems aus Dithiophosphinsäure  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  und dem Phosphat TEHP wurde auch in Langzeitversuchen untersucht. Dabei wurde  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  *zusammen* mit TEHP einem Säurekontakt ausgesetzt, die unter diesen Bedingungen einer deutlichen Zersetzung unterlagen. Es konnte nachgewiesen werden, dass der Kontakt von  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  sowohl mit 3 mol/L HCl, 1 mol/L HCl, 0,1 mol/L HCl und unabhängig von der Lagerung an Luft oder in Inertgasatmosphäre (Argon) zur Zersetzung führte. Durch  $^{31}\text{P}$ -NMR und GC-MS Studien konnte nach 25 Tagen ein Konzentrationsrückgang von 25 %  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  und 70 % TEHP und die Bildung weiterer Produkte beobachtet werden. Die gebildeten Produkte wurden als HDEHP und  $(\text{CIPh})_2\text{PSS-EH}$  identifiziert, wobei letzteres einen Ethylhexylrest (EH) enthält. Angenommen wurde, dass eine bimolekulare nukleophile Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion) zwischen  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}$  und TEHP zur Bildung dieser beiden Produkte (HDEHP und  $(\text{CIPh})_2\text{PSS-EH}$ ) führte.

Besonders der einprotonige sauerstoffhaltige Ligand HDEHP zeigt eine deutlich ausgeprägte Affinität gegenüber schwereren Lanthaniden. Dieses hatte zur Folge, dass mit zunehmender Kontaktzeit von  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  die Verteilungsverhältnisse mittelschwerer und schwerer Elemente (Nd-Lu, Y) einen deutlichen Anstieg von bis zu drei Größenordnungen verzeichneten. Indem gleichzeitig  $(\text{CIPh})_2\text{PSSH}/\text{TEHP}$  abgebaut wurden, fielen währenddessen die Ver-

teilungsverhältnisse leichter Lanthanide (La-Pr) ab. Da gerade die Verteilungsverhältnisse der Elemente Pr und Nd somit eine Annäherung erfuhren, wurde die zu Beginn hohe Separation von Pr/Nd mit fortschreitender Kontaktzeit kontinuierlich reduziert. Im (ClPh)<sub>2</sub>PSSH/TEHP System wurde der Abtrennfaktor von  $SF_{Pr/Nd}=4,15$  nach 62 Tagen auf  $SF_{Pr/Nd,alt}=1,73$  herabgesetzt.

**Ausblick** – Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass Extraktionssysteme auf Basis einer aromatischen Dithiophosphinsäure und eines Phosphats wie TEHP zu einer besonders hohen Trennung des Seltenerdpaars Pr/Nd führen. Gerade diese hohe Trennung wird aber mit zunehmender Kontaktzeit von Dithiophosphinsäure und TEHP herabgesetzt. Der Erhalt dieses hohen Abtrennfaktors über einen Zeitraum von mehreren Wochen wäre Voraussetzung für die Implementierung dieses Extraktionssystems in einen industriellen Prozess. Geeignete Schritte die fortschreitende Reaktion von Dithiophosphinsäure und Phosphat zu verhindern oder Prozesse zur Regeneration des degradierten Extraktionsmittels sind Bestandteil weiterführender Untersuchungen.

Die beiden Extraktanden (ClPh)<sub>2</sub>PSSH und TEHP liegen in der Summe (0,5 mol/L bzw. 0,15 mol/L) in vergleichsweise hoher Konzentration vor. Zum Vergleich werden nach Stand der Technik 10-fach niedrigere Ligandenkonzentrationen von PC-88A oder HDEHP verwendet. Ob die signifikant bessere Separation von Pr/Nd zu einer wesentlichen Minderung der Extraktionsstufen führt und damit den höheren Ligandeneinsatz kompensiert und einen wirtschaftlichen Vorteil verschafft, bleibt zu prüfen.

Des Weiteren dienen die erzielten Zusammenhänge von Ladungsdichteverteilung am Liganden und seines Extraktionsvermögens in weiterführenden Studien als solide Grundlage zur Entwicklung neuer selektiver Extraktionssysteme. Beispielsweise ist literaturbekannt, dass eine CF<sub>3</sub>-Gruppe einen deutlich stärkeren -I Effekt ausübt, dass Substituten an der *ortho*-Position zu einer Verbesserung der Separation führen und dass der Austausch des Schwefels der Dithiophosphinsäure durch Elemente größeren Radius (z. B. Selen)<sup>[194]</sup> die Affinität gegenüber leichteren Lanthaniden noch weiter steigern. Bislang liegen noch keine Studien zur Seltenerdrennung mit solchen Liganden vor.

## 7 Danksagung

Prof. Dr. rer. nat. Dirk Bosbach danke ich für die Möglichkeit, dieses interessante Promotions-thema im Institut für Energie- und Klimaforschung in der Abteilung für Nukleare Entsorgungsforschung (IEK-6) des Forschungszentrums Jülich durchführen zu können.

Meinem Betreuer Prof. Dr. rer. nat. Giuseppe Modolo möchte ich für seine zuvorkommende und herzliche Art und die stets offene Tür danken. Seine Diskussionsbereitschaft habe ich während meiner gesamten Zeit im IEK-6 zu schätzen gewusst.

Für die Bereitschaft das Amt des Zweitgutachters zu übernehmen, möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich, dem Leiter des Instituts für Metallurgische Prozess-technik und Metallrecycling an der RWTH Aachen bedanken. Mit nicht weniger Nachdruck danke ich herzlich Prof. Dr. rer. nat. Georg Roth, dem Leiter des Instituts für Kristallographie an der RWTH Aachen für den Vorsitz in meiner Disputation.

Für die lehrreiche und für mich prägende Zusammenarbeit während des zweijährigen Koope-rationsprojekts danke ich insbesondere Dr. Elisabeth Seikel, Dr. Fabian Seeler und Dr. Karolin Geyer von BASF. Ihnen danke ich zudem ganz herzlich für die Synthese und die Bereitstel-lung einer Vielzahl von Liganden und die zahlreichen anregenden Treffen und Telefonate, die mich über meinen eigenen Tellerrand schauen ließen.

Den Kollegen des Zentralinstituts für Analytik (ZEA-3) danke ich für die gelungene Arbeit und den reibungslosen Ablauf von ICP-MS als auch NMR Messungen. Dazu danke ich insbe-sondere Dr. Sabine Willbold und Jennifer Pelikan. Dr. Nicole Lühmann danke ich zudem für die Unterstützung und für die Bereitstellung von relevanter Literatur.

Ich bedanke mich herzlich bei Dr. Björn Thiele aus dem Institut für Bio- und Geowissenschaf-ten (IBG-2) des Forschungszentrums Jülich für sein Engagement bei der Vermessung meiner nicht immer einfach analysierbaren Proben. Die Zusammenarbeit empfand ich bis zum Schluss immer sowohl produktiv als auch angenehm.

Den Kollegen aus dem Institut für Nukleare Entsorgung (INE) vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) danke ich für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der zeitaufgelösten La-serfluoreszenzspektroskopie. Prof. Dr. Petra Panak und Dr. Björn Beele danke ich ausdrück-lich für die Hilfe im Labor, die maßnahmen- und zielorientierten Gespräche und das Korrek-turlesen.

Daneben möchte ich allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern vom IEK-6 für die wertvollen Ratschläge und Anregungen ganz herzlich danken. Besonders danke ich Dr. Andreas Wilden für seine motivierenden und konstruktiven Denkanstöße, welche nicht nur einmal eine entscheidende Hilfestellung geliefert haben.

Ich danke an dieser Stelle auch allen Auszubildenden, Studenten und wissenschaftlichen Hilfskräften deren Einsatz zum Erfolg meiner Arbeit beigetragen hat. Insbesondere danke ich Reiner Engelmann, Marcus Gerdes und Simone Rychlik für die Unterstützung bei den zahlreichen Extraktionsversuchen.

Bei allen Kollegen und Freunden, die beim Korrekturlesen meiner Arbeit beteiligt waren, möchte ich mich herzlichst bedanken. Eure Hilfe hat meiner Arbeit den letzten Schliff verliehen. Neben den bereits namentlich genannten Personen möchte ich ausdrücklich Dr. Guido Deissmann für seine konstruktive Unterstützung zum Ende der Promotionszeit danken.

Zu guter Letzt danke ich Fabian Sadowski vom IEK-6, meinem ersten Ansprechpartner bei allen Aspekten des Laboralltags. Ihm danke ich auch für die gewissenhafte und tadellose Durchführung einer Vielzahl von ICP-MS Messungen. Ich werde unsere Zusammenarbeit vermissen.

Bei allen weiteren Kollegen, die ich über die Doktorandeninitiative Studium Universale, die Graduiertenschule HITEC oder die Besucherführungen kennengelernt habe, möchte ich mich für die angenehme Zeit im Forschungszentrum Jülich an dieser Stelle auch bedanken. Ihr habt zu einer durchweg angenehmen Atmosphäre während und außerhalb meiner Arbeitszeit gesorgt. Mir werden die vergangenen Jahre immer in bester Erinnerung bleiben.

Meiner Familie und meinem Ehemann Dino Hadić danke ich von ganzem Herzen für ihre fortwährende Unterstützung während meines gesamten Studiums, ihre Liebe und Motivation.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] F. H. Spedding, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, *Vol. 1, Elsevier*, **1978**.
- [2] A. R. Jha, Rare earth materials properties and applications, *CRC Press*, Boca Raton, **2014**.
- [3] D. A. Atwood, The rare earth elements fundamentals and applications, *Wiley*, Chichester, **2012**.
- [4] C. K. Gupta, et al., Extractive metallurgy of rare earths, *CRC Press*, Boca Raton, Florida, **2005**.
- [5] J. Kynicky, et al., Diversity of Rare Earth Deposits: The Key Example of China, *Elements*, *8*, 361-367, **2012**.
- [6] B. Gavin, Sustainable Development of China's Rare Earth Industry within and without the WTO, *Journal of World Trade*, *49*, 495-515, **2015**.
- [7] A. R. Chakhmouradian, et al., Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More), *Elements*, *8*, 333-340, **2012**.
- [8] G. P. Hatch, Dynamics in the Global Market for Rare Earths, *Elements*, *8*, 341-346, **2012**.
- [9] S. Sinha, et al., Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources - A review, *Hydrometallurgy*, *160*, 47-59, **2016**.
- [10] P. Emsbo, et al., Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis?, *Gondwana Research*, *27*, 776-785, **2015**.
- [11] A. Rollat, et al., Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon, *Waste Management*, *49*, 427-436, **2016**.
- [12] M. P. Jensen, et al., Aggregation of the neodymium complexes of HDEHP, Cyanex 272, Cyanex 302, and Cyanex 301 in toluene, *NUCEF*, Tokai, Japan, **2001**.
- [13] T. Sato, Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds, *Hydrometallurgy*, *22*, 121-140, **1989**.
- [14] N. Wiberg, et al., Lehrbuch der anorganischen Chemie, 102 ed., *DeGruyter*, Berlin, **2007**.
- [15] D. A. Johnson, Principles of lanthanide chemistry, *Journal of Chemical Education*, *57*, 475, **1980**.
- [16] L. Le-min, et al., INDO Studies on the electronic structure of lanthanoid compounds, *International Journal of Quantum Chemistry*, *23*, 1305-1316, **1983**.
- [17] G.-X. Xu, et al., Electronic structure and chemical bonding of the dimer of bis( $\eta$ -5-cyclopentadienyl)ytterbium methyl, *International Journal of Quantum Chemistry*, *29*, 1017-1024, **1986**.
- [18] A. E. Martell, et al., Metal complexes in aqueous solutions, *Plenum Press*, New York, NY, **1996**.
- [19] S. F. Lincoln, Mechanistic Studies of Metal Aqua Ions: A Semi-Historical Perspective, *Helvetica Chimica Acta*, *88*, 523-545, **2005**.

- [20] L. Helm, et al., Water and proton exchange processes on metal ions, *Advances in Inorganic Chemistry, Vol. 57, Academic Press, 327-379, 2005.*
- [21] E. N. Rizkalla, et al., Lanthanides and actinides hydration and hydrolysis, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 18, Elsevier, 529-558, 1994.*
- [22] E. N. Rizkalla, et al., Hydration of lanthanides and actinides in solution, *Journal of Alloys and Compounds, 180, 325-336, 1992.*
- [23] C. Huang, et al., Rare Earth Coordination Chemistry, *John Wiley & Sons, Ltd, 1-39, 2010.*
- [24] L. G. Sillén, et al., Stability constants of metal-ion complexes, *Chemical Society, London, 1964.*
- [25] K. A. Kraus, et al., Anion Exchange Studies. IX. Adsorbability of a Number of Metals in Hydrochloric Acid Solutions, *The Journal of Physical Chemistry, 58, 11-17, 1954.*
- [26] P. J. Breen, et al., Europium(III) luminescence excitation spectroscopy. Inner-sphere complexation of europium(III) by chloride, thiocyanate, and nitrate ions, *Inorganic Chemistry, 22, 536-540, 1983.*
- [27] A. E. Martell, et al., NIST Standard Reference Database 46, Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, 8 ed., **2004.**
- [28] R. G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, *Journal of the American Chemical Society, 85, 3533-3539, 1963.*
- [29] T. Akagi, Rare earth element tetrad effect, *Springer Netherlands, 1998.*
- [30] D. F. Peppard, et al., A tetrad effect in the liquid-liquid extraction ordering of lanthanides(III), *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 31, 2271, 1969.*
- [31] T. Monecke, et al., Tetrad effect in rare earth element distribution patterns: a method of quantification with application to rock and mineral samples from granite-related rare metal deposits, *Geochimica et Cosmochimica Acta, 66, 1185-1196, 2002.*
- [32] I. Kawabe, et al., The original examples of lanthanide tetrad effect in solvent extraction: A new interpretation compatible with recent progress in REE geochemistry, *Geochemical Journal, 35, 215-224, 2001.*
- [33] D. Brown, et al., Developments in the processing and properties of NdFeb-type permanent magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 248, 432-440, 2002.*
- [34] T. Wallington, et al., Sustainable Mobility: Lithium, Rare Earth Elements, and Electric Vehicles, *Proceedings of the FISITA 2012 World Automotive Congress, Vol. 191, Springer Berlin Heidelberg, 155-166, 2013.*
- [35] G. G. Zaines, et al., Environmental life cycle perspective on rare earth oxide production, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 3, 237-244, 2015.*
- [36] A. V. Naumov, Review of the world market of rare-earth metals, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 49, 14-22, 2008.*
- [37] N. Kaltsoyannis, et al., The f elements, *Univ. Pr., Oxford, 1999.*
- [38] M. Humphries, Rare Earth Elements: The Global Supply Chain, *Congressional Research Service, 2012.*
- [39] M. Schoßig, Seltene Erden – Daten & Fakten, *Öko-Institut e.V., 2011.*

- [40] M. O. Pekguleryuz, et al., Creep Resistant Magnesium Alloys for Powertrain Applications, *Advanced Engineering Materials*, 5, 866-878, **2003**.
- [41] S. Massari, et al., Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies, *Resources Policy*, 38, 36-43, **2013**.
- [42] F. Hong, Rare Earth: Production, Trade and Demand, *Journal of Iron and Steel Research, International*, 13, Supplement 1, 33-38, **2006**.
- [43] Y. Kanazawa, et al., Rare earth minerals and resources in the world, *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1339-1343, **2006**.
- [44] A. Jordens, et al., A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Minerals Engineering*, 41, 97-114, **2013**.
- [45] H. G. Hilpert, et al., Chinesisches Monopol bei Seltenen Erden: Risiko für die Hochtechnologie, *DIW Wochenbericht*, 19, **2011**.
- [46] Z. Chen, Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry, *Journal of Rare Earths*, 29, 1-6, **2011**.
- [47] A. Golev, et al., Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities, *Resources Policy*, 41, 52-59, **2014**.
- [48] K. M. Goodenough, et al., Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting, *Ore Geology Reviews*, 72, 838-856, **2016**.
- [49] R. Castelloux, Rare earth market outlook: supply, demand and pricing from 2014 to 2020, *Critical metals and mineral research*, **2014**.
- [50] T. E. Graedel, Metal Stocks in Society: Scientific Synthesis, *United Nations Environment Programme (UNEP)*, **2011**.
- [51] Y. Bian, et al., Recovery of Rare Earth Elements from NdFeB Magnet by VIM-HMS Method, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 810-818, **2016**.
- [52] C. Tunsu, et al., Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations, *Hydrometallurgy*, 156, 239-258, **2015**.
- [53] S. R. Mueller, et al., A geological reconnaissance of electrical and electronic waste as a source for rare earth metals, *Waste Management*, 45, 226-234, **2015**.
- [54] J. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, **1999**.
- [55] B. Balasubramanian, et al., Novel Nanostructured Rare-Earth-Free Magnetic Materials with High Energy Products, *Advanced Materials*, 25, 6090-6093, **2013**.
- [56] F. P. Lesnov, et al., Rare earth elements in ultramafic and mafic rocks and their minerals minor and accessory minerals, *Taylor & Francis*, London, **2012**.
- [57] F. Xie, et al., A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Minerals Engineering*, 56, 10-28, **2014**.
- [58] J. C. Olson, et al., Rare-Earth Mineral Deposits of the Mountain Pass District, San Bernardino County, California, *Science*, 119, 325-326, **1954**.

- [59] E. V. Kleber, et al., The technology of scandium, yttrium and the rare earth metals, *Macmillan*, New York, **1963**.
- [60] A. Kumari, et al., Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review, *Minerals Engineering*, *79*, 102-115, **2015**.
- [61] S. C. Gutiérrez-Gutiérrez, et al., Rare earth elements and critical metal content of extracted landfilled material and potential recovery opportunities, *Waste Management*, *42*, 128-136, **2015**.
- [62] J. Navarro, et al., Life cycle assessment of the production of rare earth elements for energy applications: a review, *Frontiers in Energy Research*, *2*, **2014**.
- [63] R. G. Bautista, Separation Chemistry, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, *21*, **1995**.
- [64] Z. Zhang, et al., Progress in the Separation Processes for Rare Earth Resources, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, *Vol. 48*, Elsevier, 287-376, **2015**.
- [65] D. Maljković, et al., Extraction of Co(II) and Ni(II) with Cyanex 272, EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy - Present and Future, *Springer Netherlands*, 175-181, **1991**.
- [66] J. S. Kim, et al., Separation and Recovery of Light Rare-Earths from Chloride Solutions using Organophosphorus based Extractants, *Separation science and technology*, *47*, 1644-1650, **2012**.
- [67] N. B. Devi, et al., Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, *54*, 117-131, **2000**.
- [68] P. Zhang, et al., Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, *47*, 259-271, **1998**.
- [69] K. Sarangi, et al., Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272.: Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures, *Hydrometallurgy*, *52*, 253-265, **1999**.
- [70] C. Marie, et al., Characterization of HDEHP-lanthanide complexes formed in a non-polar organic phase using 31P NMR and ESI-MS, Cambridge : RSC, **2011**.
- [71] M. Nilsson, et al., A Review of the Development and Operational Characteristics of the TALSPEAK Process, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *25*, 665-701, **2007**.
- [72] G. M. Ritcey, et al., Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy, *Elsevier*, Amsterdam, **1984**.
- [73] J. Rydberg, Solvent extraction principles and practice, *CRC Press*, New York, **2004**.
- [74] G. Kyuchoukov, et al., Copper Extraction from Ammoniacal Solutions with LIX 84 and LIX 54, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *37*, 4084-4089, **1998**.
- [75] C. Michael, Solvent Extraction in Hydrometallurgy, Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded, *CRC Press*, **2004**.
- [76] J. Rydberg, et al., Introduction to Solvent Extraction, Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded, *CRC Press*, **2004**.
- [77] R. C. Gregory, et al., Solvent Extraction Equilibria, Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded, *CRC Press*, **2004**.

- [78] R. W. Hay, Reaction mechanisms of metal complexes, *Horwood Pub.*, Chichester, **2000**.
- [79] V. S. Kislik, Modern (Classical) Fundamental Principles of Solvent Extraction, Solvent Extraction, *Elsevier*, Amsterdam, 3-67, **2012**.
- [80] K. M. Vijay, et al., New Developments in Thorium, Uranium, and Plutonium Extraction, *Ion Exchange and Solvent Extraction*, 65-118, **2009**.
- [81] V. S. Kislik, Chemistry of Metal Solvent Extraction, Solvent Extraction, *Elsevier*, Amsterdam, 113-156, **2012**.
- [82] R. C. Gregory, Complexation of Metal Ions, Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded, *CRC Press*, **2004**.
- [83] M. P. Jensen, et al., Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302, *Radiochimica Acta*, *90*, 205-209, **2002**.
- [84] Y. Zhu, et al., Extraction of Am(III) and Eu(III) from Nitrate Solution with Purified Cyanex 301, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *14*, 61-68, **1996**.
- [85] Z. Yongjun, et al., Extraction of americium and lanthanides by dialkyldithiophosphinic acid and f-f absorption spectra of the extraction complexes, *Journal of Alloys and Compounds*, 271-273, 742-745, **1998**.
- [86] G. Modolo, et al., The separation of trivalent actinides from lanthanides by dithiophosphinic acids from HNO<sub>3</sub> acid medium, *Journal of Alloys and Compounds*, 271-273, 248-251, **1998**.
- [87] C. Hill, et al., Trivalent minor actinides/lanthanides separation, using organophosphinic acids *Journal of Alloys and Compounds*, 271-273, 159-162, **1998**.
- [88] H. Hoshi, et al., Separation of Americium from Europium Using Liquid Membrane Impregnated with Organodithiophosphinic Acid, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *243*, 621-624, **2000**.
- [89] M. P. Jensen, et al., Investigation of the aggregation of the neodymium complexes of dialkylphosphoric, -oxothiophosphinic, and -dithiophosphinic acids in toluene, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *19*, 865-884, **2001**.
- [90] G. Allen, et al., Hydrogen bonding of the thiol group in phosphinodithioic acids, *Journal of the Chemical Society*, 3912-3915, **1957**.
- [91] B. Krebs, Thio- und Selenverbindungen von Hauptgruppenelementen - neue anorganische Oligomere und Polymere, *Angewandte Chemie*, *95*, 113-134, **1983**.
- [92] A. Almela, et al., Interactions of metal extractant reagents. Part VIII. Comparative aggregation equilibria of Cyanex 302 and Cyanex 301 in heptane, *Analytical Proceedings including Analytical Communications*, *32*, 145-147, **1995**.
- [93] K. C. Sole, et al., Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301, *Hydrometallurgy*, *37*, 129-147, **1995**.
- [94] A. Menefee, et al., Hydrogen Bonding of the Thiol Group, *The Journal of Chemical Physics*, *25*, 370-371, **1956**.
- [95] R. Singh, et al., Extraction and separation of Nickel(II) using bis (2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid (Cyanex 301) and its recovery from spent catalyst and electroplating bath residue, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *17*, 367-390, **1999**.

- [96] S. A. H. H. Nabet, Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren - Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-Abtrennung, *Dissertation*, Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, **2003**.
- [97] J. Dong, et al., Thermodynamics and kinetics of lutetium extraction with HEH(EHP) in hydrochloric acid medium, *Journal of Rare Earths*, *34*, 300-307, **2016**.
- [98] J. Wang, et al., Synthesis of organic phosphinic acids and studies on the relationship between their structure and extraction-separation performance of heavy rare earths from HNO<sub>3</sub> solutions, *Hydrometallurgy*, *137*, 108-114, **2013**.
- [99] B. F. Smith, et al., Synthesis and actinide and lanthanide complexation of 'soft' donor ligands. Comparison between 4-benzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-thione (HBMPPPT) and 4-thiobenzoyl-2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-one (HTBMPP) with Tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) synergist for Am(III) and Eu(III) extraction, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *7*, 749-765, **1989**.
- [100] J. R. Klaehn, et al., Synthesis of symmetric dithiophosphinic acids for "minor actinide" extraction, *Inorganica Chimica Acta*, *361*, 2522-2532, **2008**.
- [101] J. R. Klaehn, et al., Synthesis and X-ray structures of aromatic dithiophosphinic acids, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, *237*, **2009**.
- [102] C. R. Hilliard, et al., Synthesis, purification, and characterization of phosphine oxides and their hydrogen peroxide adducts, *Dalton Transactions*, *41*, 1742-1754, **2012**.
- [103] K. Diemert, et al., Organophosphorus compounds. XVII. Dithiophosphinic acids RR'P(S)SH, their synthesis, derivatives and metal complexes, *Phosphorus Sulfur*, *3*, 131-136, **1977**.
- [104] W. A. Higgins, et al., Aromatic Phosphinic Acids and Derivatives. I. Diphenylphosphinodithioic Acid and Its Derivatives, *Journal of the American Chemical Society*, *77*, 1864-1866, **1955**.
- [105] H. Z. Lecher, et al., The Phosphonation of Aromatic Compounds with Phosphorus Pentasulfide, *Journal of the American Chemical Society*, *78*, 5018-5022, **1956**.
- [106] G. Modolo, et al., Synergistic selective extraction of Actinides (III) over Lanthanides from nitric acid using new aromatic Diorganylthiophosphinic acids and neutral Organophosphorus compounds, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *17*, 33-53, **1999**.
- [107] M. R. Gordon, Development of Industrial Solvent Extraction Processes, Solvent Extraction Principles and Practice, *CRC Press*, **2004**.
- [108] G. M. Ritcey, et al., Development of a solvent extraction process for the separation of cobalt from nickel, *CIM Bull*, *68*, 111-123, **1975**.
- [109] K. R. Barnard, et al., Chemical reactivity between bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) and tributyl phosphate, *Hydrometallurgy*, *146*, 1-7, **2014**.
- [110] K. R. Barnard, Identification and characterisation of a Cyanex 272 degradation product formed in the Murrin Murrin solvent extraction circuit, *Hydrometallurgy*, *103*, 190-195, **2010**.
- [111] J. R. Cox, et al., Mechanisms of Nucleophilic Substitution in Phosphate Esters, *Chemical Reviews*, *64*, 317-352, **1964**.
- [112] J. Chen, et al., A Study on the Radiolytic Stability of Commercial and Purified Cyanex 301, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *14*, 555-565, **1996**.

- [113] P. Marc, et al., Degradation of Cyanex 301 in contact with nitric acid media, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 13238-13244, **2012**.
- [114] M. E. Freiderich, et al., Chemical degradation studies on a series of dithiophosphinic acids, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 3606-3611, **2014**.
- [115] K. C. Sole, et al., Solvent extraction characteristics of thiosubstituted organophosphinic acid extractants, *Hydrometallurgy*, 30, 345-365, **1992**.
- [116] K. C. Sole, et al., An assessment of the long-term stabilities of Cyanex 302 and Cyanex 301 in sulfuric and nitric acids, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11, 783-796, **1993**.
- [117] G. Modolo, et al., Hydrolysis and radiation stability of the ALINA solvent for actinide(III)/lanthanide(III) separation during the partitioning of minor actinides, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20, 195-210, **2002**.
- [118] B. Menoyo, et al., Composition of cyanex 301 by gas chromatography-mass spectrometry, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 20, 35-47, **2002**.
- [119] G. S. Groenewold, et al., Oxidative degradation of bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid in nitric acid studied by electrospray ionization mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26, 2195-2203, **2012**.
- [120] P. R. Danesi, et al., The meaning of slope analysis in solvent extraction chemistry, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32, 2349-2355, **1970**.
- [121] R. Klenze, et al., Speciation of aquatic actinide ions by pulsed laser spectroscopy, *Radiochimica Acta*, 52-3, 97-103, **1991**.
- [122] J.-C. G. Bünzli, et al., Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime, *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2623-2633, **2010**.
- [123] G. R. Choppin, et al., Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry, *Coordination Chemistry Reviews*, 174, 283-299, **1998**.
- [124] S. Lis, Luminescence spectroscopy of lanthanide(III) ions in solution, *Journal of Alloys and Compounds*, 341, 45-50, **2002**.
- [125] E. Riedel, et al., *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage ed., *De Gruyter*, Berlin, **2012**.
- [126] P. Hänninen, et al., *Lanthanide Luminescence - Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, *Springer*, Berlin, Heidelberg, **2011**.
- [127] J. C. Buezli, *Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences*, *Elsevier*, Amsterdam, **1989**.
- [128] A. Heller, Formation of Hot OH Bonds in the Radiationless Relaxations of Excited Rare Earth Ions in Aqueous Solutions, *Journal of the American Chemical Society*, 88, 2058-2059, **1966**.
- [129] G. Stein, et al., Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions, *The Journal of Chemical Physics*, 62, 208-213, **1975**.
- [130] W. D. Horrocks, et al., Lanthanide ion probes of structure in biology - laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water-molecules, *Journal of the American Chemical Society*, 101, 334-340, **1979**.
- [131] E. Riedel, et al., *Anorganische Chemie*, 8 ed., *De Gruyter*, Berlin, **2011**.

- [132] S. Hadic, et al., Untersuchung zur Seltenerdrennung mittels Flüssig-Flüssig Extraktion, *Interner FZJ-BASF Bericht, nicht publiziert*, **2014**.
- [133] J. A. Partridge, et al., Purification of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid by precipitation of copper(II) di-(2-ethylhexyl)phosphate, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, *31*, 2587-2589, **1969**.
- [134] C. M. Ruff, Spektroskopische und thermodynamische Untersuchung der Komplexbildung von Cm(III) und Eu(III) mit hydrophilen Bis-Triazinylpyridinen, *Dissertation*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2013**.
- [135] A. Bremer, et al., 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine as a Ligand for Efficient Actinide(III)/Lanthanide(III) Separation, *Inorganic Chemistry*, *51*, 5199-5207, **2012**.
- [136] F. Krasovec, et al., Extraction of metal ions with different organophosphorus compounds. I. The dissociation, distribution, and dimerization of some diaryl esters of orthophosphoric acid, *Croatica Chemica Acta*, *35*, 183-193, **1963**.
- [137] A. Bhattacharyya, et al., Extraction of Am(III) and Eu(III) from nitrate media with Cyanex (R)-301 and neutral "N" donor ligands: A thermodynamic study, *Radiochimica Acta*, *98*, 141-147, **2010**.
- [138] M. S. Lee, et al., Solvent extraction of Sm from chloride solution with PC88A and saponified PC88A, *Materials Transactions*, *46*, 64-68, **2005**.
- [139] X. Fu, et al., Study on the thiophosphinic extractants. I. The basic properties of the extractants and the phase behavior in their saponified systems, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *20*, 331-344, **2002**.
- [140] R. Banda, et al., Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272, *Hydrometallurgy*, *121*, 74-80, **2012**.
- [141] D. F. Peppard, et al., Studies of the solvent extraction behavior of transition elements. I. Order and degree of fractionation of the trivalent rare earths, *The Journal of Physical Chemistry*, *57*, 294-301, **1953**.
- [142] D. D. Ensor, et al., The use of soft donor ligands, 4-benzoyl- 2,4-dihydro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazole-3-thione and 4,7-diphenyl- 1,10- phenanthroline, for improved separation of trivalent americium and europium., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *6*, 439-445, **1988**.
- [143] Y. Zhu, The Separation of Americium from Light Lanthanides by Cyanex 301 Extraction, *Radiochimica Acta*, *68*, 95-98, **1995**.
- [144] G. Modolo, et al., Demonstration of the LUCA process for the separation of americium(III) from curium(III), californium(III), and lanthanides(III) in acidic solution using a synergistic mixture of bis(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and tris(2-ethylhexyl)phosphate, *Radiochimica Acta*, *98*, 193-201, **2010**.
- [145] G. Modolo, et al., Entwicklung eines Extraktionsprozesses zur Aktinoiden (III)/Lanthaniden (III)-Trennung mit Hilfe von Dithiophosphinsäuren, *Chemie Ingenieur Technik*, *74*, 261-265, **2002**.
- [146] G. Ionova, et al., Mechanism of trivalent actinide/lanthanide separation using synergistic mixtures of di(chlorophenyl)dithiophosphinic acid and neutral O-bearing co-extractants, *New Journal of Chemistry*, *25*, 491-501, **2001**.
- [147] M. Atanassova, Solvent extraction and separation of lanthanoids with mixtures of chelating extractant and 4-(2-pyridylazo)-resorcin, *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, *55*, 202-211, **2006**.

- [148] C. Madic, New partitioning techniques for minor actinides : final report, *Office for Official Publications of the European Communities*, Luxembourg, **2000**.
- [149] G. X. Xu, et al., Chemistry of nuclear fuels extraction, *Atomic Energy Science and Technology*, *7*, 487–508, **1963**.
- [150] M. Atanassova, et al., Application of 4,4,4-Trifluoro-1-(Biphenyl-4-yl)Butane-1,3-Dione as a Chelating Extractant in the Solvent Extraction and Separation of Light Lanthanoids in Combination with Phosphine Oxides, *Acta Chimica Slovenica*, *57*, 821-827, **2010**.
- [151] A. Geist, et al., Actinide(III)/lanthanide(III) separation via selective aqueous complexation of actinides(III) in nitric acid, *19th International Solvent Extraction Conference*, Santiago de Chile, Chile, **2011**.
- [152] G. Modolo, Untersuchungen zur Abtrennung, Konversion und Transmutation von langlebigen Radionukliden - ein Beitrag zur fortschrittlichen Entsorgung von hochradioaktiven Abfällen, *Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energie und Umwelt*, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, **2014**.
- [153] A. Ali, et al., Effect of solvent on the extraction of lanthanides with picrolonic acid, *Radiochimica Acta*, *98*, 801-805, **2010**.
- [154] Y. Cui, et al., Effect of diluents on extraction behavior of rare earth elements with N,N,N',N'-tetrabutyl-3-oxy-glutaramide from hydrochloric acid, *Hydrometallurgy*, *121–124*, 16-21, **2012**.
- [155] I. L. Dukov, et al., Effect of the diluents on the synergistic solvent extraction of some lanthanides with thenoyltrifluoroacetone and quaternary ammonium salt, *Hydrometallurgy*, *68*, 89-96, **2003**.
- [156] M. Gray, et al., Activity Coefficients of di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid in Select Diluents, *Procedia Chemistry*, *7*, 209-214, **2012**.
- [157] N. V. Šístková, et al., Acidic organophosphorus extractants-VI: Extraction of calcium and strontium by dioctyl phosphoric acids in various diluents, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, *30*, 1595-1603, **1968**.
- [158] D. R. Peterman, et al., Separation of Minor Actinides from Lanthanides by Dithiophosphinic Acid Extractants, *International Solvent Extraction Conference*, Tuscon, Arizona, USA, **2008**.
- [159] G. Modolo, et al., Development of a TODGA based Process for Partitioning of Actinides from a PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Tests, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *25*, 703-721, **2007**.
- [160] G. Modolo, et al., Influence of the purity and irradiation stability of Cyanex 301 on the separation of trivalent actinides from lanthanides by solvent extraction, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *228*, 83-89, **1998**.
- [161] C. Musikas, Actinide-lanthanide group separation using sulfur and nitrogen donor extractants, *Actinide-lanthanide separation, Proceeding of an international symposium*, Honolulu, Hawaii, **1984**.
- [162] A. Hino, et al., Practical study of liquid-liquid extraction process for separation of rare earth elements with bis(2-ethylhexyl) phosphinic acid, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, *30*, 1040-1046, **1997**.
- [163] S. Nishihama, et al., Extraction and separation of rare earth metals using microcapsules containing bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid, *Hydrometallurgy*, *64*, 35-42, **2002**.

- [164] S. Bouhlassa, et al., Coprecipitation of gadolinium with calcium sulphate dihydrate, *Radiochimica Acta*, 98, 327-331, **2010**.
- [165] A. Almela, et al., The interactions of metal extractant reagents: VI. Aggregation equilibria of Cyanex 302 and Span 80 in toluene solutions, *Journal of Solution Chemistry*, 23, 685-696, **1994**.
- [166] D. Pattee, et al., Extraction des lanthanides et actinides trivalents par l'acide Di-2-ethylhexyldithiophosphorique: Structure des complexes organiques, *Journal of the Less Common Metals*, 122, 295-302, **1986**.
- [167] M. J. Hynes, EQNMR: a computer program for the calculation of stability constants from nuclear magnetic resonance chemical shift data, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 311-312, **1993**.
- [168] T. G. Lenz, et al., A comparison of monomerized and dimerized di(2-ethylhexyl) phosphoric acid as lanthanide extractants: The system  $\text{SmCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O-1 M D2EHPA}$ , *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 28, 1119-1120, **1966**.
- [169] D. F. Peppard, et al., Hydrogen bonding in organophosphoric acids, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 7, 231-244, **1958**.
- [170] M. P. Jensen, et al., Comparison of covalency in the complexes of trivalent actinide and lanthanide cations, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 9870-9877, **2002**.
- [171] M. Baaden, et al., Interaction of trivalent lanthanide cations with phosphoryl derivatives, amide, anisole, pyridine and triazine ligands: a quantum mechanics study, *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304, 104-111, **2000**.
- [172] C. Boehme, et al., Dithiophosphinate Complexes of Trivalent Lanthanide Cations: Consequences of Counterions and Coordination Number for Binding Energies and Selectivity - A Theoretical Study, *Inorganic Chemistry*, 38, 5734-5741, **1999**.
- [173] J. M. Sanchez, et al., Extraction of neodymium(III) at trace level with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in hexane, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 17, 455-474, **1999**.
- [174] D. F. Peppard, et al., Fractional extraction of the lanthanides as their di-alkyl orthophosphates, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 4, 334-343, **1957**.
- [175] T. Moeller, Coordination chemistry of the lanthanide elements - One hundred years of development and understanding, Werner Centennial, Vol. 62, *American Chemical Society*, 306-317, **1967**.
- [176] P. R. Zalupski, et al., Two-phase calorimetry. I. Studies on the thermodynamics of lanthanide extraction by Bis(2-ethylhexyl) phosphoric Acid, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26, 514-533, **2008**.
- [177] M. Arisaka, et al., Thermodynamic and Spectroscopic Studies on Am(III) and Eu(III) in the Extraction System of N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentane-1,5-Diamide in n-Dodecane/Nitric Acid, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29, 72-85, **2011**.
- [178] J. V. Beitz, et al., Laser-induced fluorescence studies of europium extractant complexes in organic phases, *Journal of the Less Common Metals*, 148, 159-166, **1989**.
- [179] S. Lis, et al., Luminescence study of Eu (III) complexes extracted in the organic phase, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 9, 637-647, **1991**.
- [180] F. Korte, Das UV-Spektrum in Abhängigkeit von der Konstitution organischer Verbindungen, *Angewandte Chemie*, 63, 370-377, **1951**.

- [181] R. N. Jones, The Ultraviolet Absorption Spectra of Aromatic Hydrocarbons, *Chemical Reviews*, 32, 1-46, **1943**.
- [182] C. M. Ruff, et al., Complexation of Cm(III) and Eu(III) with a hydrophilic 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine studied by time-resolved laser fluorescence spectroscopy, *Dalton Transactions*, 41, 14594-14602, **2012**.
- [183] S. Trumm, et al., A TRLFS Study on the Complexation of CmIII and EuIII with 2,6-Bis(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine in Water/Methanol Mixture, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 3022-3028, **2010**.
- [184] W. A. Rickelton, et al., Cytec Technology Corp., Regeneration of dithiophosphorus acid metal extractants, *United States patent US 5759512 A*, **2000**.
- [185] T. H. Handley, Di-n-butyl Phosphorothioic Acid as an Extractant for Metal Ions, *Analytical Chemistry*, 35, 991-995, **1963**.
- [186] B. Menoyo, et al., Determination of the degradation compounds formed by the oxidation of thiophosphinic acids and phosphine sulfides with nitric acid, *Analytical Sciences*, 18, 799-804, **2002**.
- [187] J. Clayden, et al., Organic chemistry, 2nd ed. ed., *Univ. Press*, Oxford, **2012**.
- [188] G. Peters, Reactions of Secondary Phosphine Sulfides, *The Journal of Organic Chemistry*, 27, 2198-2201, **1962**.
- [189] W. Kuchen, et al., Metal Complexes of Thiophosphinic and Selenophosphinic Acids, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 8, 89-97, **1969**.
- [190] A. Belega, et al., Organoselenium(II) complexes containing organophosphorus ligands. Crystal and molecular structure of  $\text{PhSeSP(S)Ph}_2$ , [2-{MeN(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]SeSP(S)R'<sub>2</sub> (R' = Ph, OPri) and [2-{O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>}C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]SeSP(S)(OPri)<sub>2</sub>, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 1308-1316, **2009**.
- [191] ACD/Structure Elucidator, version 15.01, *Advanced Chemistry Development, Inc.*, Toronto, ON, Canada, **2015**.
- [192] K. R. Barnard, et al., Chemical Reactivity of Tributyl Phosphate with Selected Solvent Extraction Reagents, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 30, 651-667, **2012**.
- [193] J. Buddrus, Grundlagen der organischen Chemie, *DeGruyter*, Berlin, **1980**.
- [194] R. P. Davies, et al., Coordination chemistry of diselenophosphinate complexes: The X-ray single-crystal structures of  $\text{K}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)(\text{THF})(2)$  (2) and  $\text{In}(\text{Se}_2\text{PPh}_2)(3)$  center dot L (L = THF, PhMe), *Inorganic Chemistry*, 43, 4802-4804, **2004**.



Band / Volume 351

**Dual Phase Oxygen Transport Membrane  
for Efficient Oxyfuel Combustion**

M. Ramasamy (2016), VIII, 136 pp  
ISBN: 978-3-95806-196-5

Band / Volume 352

**Transport, co-transport, and retention of functionalized  
multi-walled carbon nanotubes in porous media**

M. Zhang (2016), VII, 112 pp  
ISBN: 978-3-95806-198-9

Band / Volume 353

**Untersuchungen zur Luftqualität in Bad Homburg**

C. Ehlers, D. Klemp, C. Kofahl, H. Fröhlich, M. Möllmann-Coers  
und A. Wahner (2016), IV, 93 pp  
ISBN: 978-3-95806-199-6

Band / Volume 354

**Herstellung thermisch gespritzter Schichten  
mit optimierten Spannungseigenschaften**

M. Mutter (2016), VI, 142, VII-XXII, xxvi pp  
ISBN: 978-3-95806-200-9

Band / Volume 355

**Entwicklung selbstheilender Wärmedämmschichten**

D. Koch (2016), X, 120 pp  
ISBN: 978-3-95806-201-6

Band / Volume 356

**Betriebsstrategien für Brenngaserzeugungssysteme  
zur Anwendung in HT-PEFC-Hilfsstromaggregaten**

D. Krekel (2017), IX, 265 pp  
ISBN: 978-3-95806-203-0

Band / Volume 357

**Korrosion metallischer Bipolarplatten in  
Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**

V. Weißbecker (2017), viii, 194 pp  
ISBN: 978-3-95806-205-4

Band / Volume 358

**Realistic Bandwidth Estimation in the Theoretically  
Predicted Radionuclide Inventory of PWR-UO<sub>2</sub> Spent  
Fuel Derived from Reactor Design and Operating Data**

I. Fast (2017), XI, 129 pp  
ISBN: 978-3-95806-206-1

Band / Volume 359

**Light Trapping by Light Treatment**

Direct Laser Interference Patterning

For the Texturing of Front Contacts in Thin-Film Silicon Solar Cells

T. Dyck (2017), vi, 172, XI pp

ISBN: 978-3-95806-208-5

Band / Volume 360

**Interface and Topography Optimization for Thin-Film Silicon Solar Cells with Doped Microcrystalline Silicon Oxide Layers**

C. Zhang (2017), VII, 156 pp

ISBN: 978-3-95806-209-2

Band / Volume 361

**Calibration and large-scale inversion of multi-conguration electromagnetic induction data for vadose zone characterization**

C. von Hebel (2017), ix, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-210-8

Band / Volume 362

**Process-based modelling of regional water and energy fluxes taking into account measured neutron intensities by cosmic-ray probes**

R. Baatz (2017), xvi, 135 pp

ISBN: 978-3-95806-211-5

Band / Volume 363

**Quantitative Analyse der Lithiumverteilung in Kathoden- und Elektrolyt-Dünnschichten für Festkörperbatterien**

C. Dellen (2017), vi, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-214-6

Band / Volume 364

**Intragruppentrennung Seltener Erden mittels neuer phosphororganischer Liganden**

S. Hadić (2017), VIII, 163 pp

ISBN: 978-3-95806-215-3

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



**Energie & Umwelt /  
Energy & Environment  
Band / Volume 364  
ISBN 978-3-95806-215-3**

