



universität
wien

MASTERARBEIT / MASTER'S THESIS

Titel der Masterarbeit / Title of the Master's Thesis

„Die ionische Flüssigkeit Trihexyltetradecylphosphonium
3-Hydroxy-2-napthoat zur Extraktion von Seltenen Erden
aus wässrigen Lösungen“

verfasst von / submitted by

Matthias Weissensteiner BEd

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Master of Education (MEd)

Wien, 2022

Studienkennzahl lt. Studienblatt /
degree programme code as it appears on
the student record sheet:

UA 199 504 523 02

Studienrichtung lt. Studienblatt /
degree programme as it appears on
the student record sheet:

Masterstudium Masterstudium Lehramt Sek (AB)
Lehrverbund
Unterrichtsfach Chemie Lehrverbund
Unterrichtsfach Physik Lehrverbund

Betreut von / Supervisor:

Mag. Dr. Franz Jirsa, Privatdoz.

Inhalt

1	Einleitung.....	3
1.1	Ionische Flüssigkeiten.....	3
1.1.1	Einteilung von ILS.....	4
1.1.2	Umweltverträglichkeit von ILS.....	5
1.1.3	Extraktion von Metallen mit ILS	5
1.2	Seltene Erden	8
1.2.1	Eigenschaften	8
1.2.2	Vorkommen	8
1.2.3	Verwendung	9
1.2.4	Recycling.....	9
1.2.5	La	10
1.2.6	Ce.....	10
1.2.7	Nd	11
1.2.8	Ho	11
1.2.9	Lu	12
1.3	Ziel der Arbeit.....	13
2	Material und Methoden	14
2.1	Proben und Probenvorbereitung	14
2.2	Synthese der IL	15
2.3	Extraktionsversuche	16
2.3.1	Durchführung der Extraktionsversuche	16
2.3.2	Durchführung der Rückextraktionsversuche.....	16
2.4	Metallanalysen	17
2.4.1	Theoretische Grundlagen der TXRF.....	17
2.4.2	Probenvorbereitung für die TXRF Messung	18
2.4.3	Wiederfindungsraten der TXRF Messung.....	18
2.4.4	Berechnung der Extraktionseffizienz.....	19
2.4.5	Berechnung der Stabilität.....	19
2.4.6	Berechnung der Rückextraktionseffizienz.....	20
2.5	Totaler gelöster Kohlenstoff TOC – Leaching	21
2.5.1	Theoretische Grundlagen	21
2.5.2	Leaching Messung	21
2.5.3	Leaching Berechnung	21
2.6	Sättigungskurve	22
3	Ergebnisse.....	23

3.1	Einzelementversuche	23
3.1.1	Lanthan.....	23
3.1.2	Cer	25
3.1.3	Neodym	27
3.1.4	Holmium	29
3.1.5	Lutetium	31
3.2	Mehrelementversuche	33
3.2.1	Lanthan – Lutetium Extraktionseffizienz und Leaching.....	33
3.2.2	Lanthan – Lutetium Rückextraktionseffizienz und Leaching.....	34
3.2.3	Lanthan – Neodym Extraktionseffizienz und Leaching	35
3.2.4	Lanthan – Neodym Rückextraktionseffizienz und Leaching.....	36
3.2.5	Cer – Lutetium Extraktionseffizienz und Leaching	37
3.2.6	Cer – Lutetium Rückextraktionseffizienz und Leaching	38
3.2.7	Cer – Neodym Extraktionseffizienz und Leaching	39
3.2.8	Cer – Neodym Rückextraktionseffizienz und Leaching	40
3.2.9	Holmium – Lutetium Extraktionseffizienz und Leaching.....	41
3.2.10	Holmium – Lutetium Rückextraktionseffizienz und Leaching	42
3.3	Sättigungskurve	43
3.4	Rückextraktionseffizienz verschiedener Säuren und Leaching	45
3.4.1	Einzelementversuche	45
3.4.2	Mehrelementversuche	48
4	Diskussion.....	51
4.1	Einzelementversuche	51
4.1.1	Einzelementversuche Extraktionseffizienz, Stabilität und Leaching	51
4.1.2	Einzelementversuche Rückextraktionseffizienz und Leaching.....	52
4.2	Mehrelementversuche	54
4.2.1	Mehrelementversuche Extraktionseffizienz, Stabilität und Leaching.....	54
4.2.2	Mehrelementversuche Rückextraktionseffizienz und Leaching	55
4.3	Sättigungskurve	57
4.4	Unterschiedliche Säuren als Rückextraktionsmedium	58
4.4.1	Einzelementversuche Rückextraktionseffizienz und Leaching.....	58
4.4.2	Mehrelementversuche Rückextraktionseffizienz und Leaching	58
5	Zusammenfassung.....	60
6	Abstract	62
7	Quellenverzeichnis	64

1 Einleitung

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Bei ionischen Flüssigkeiten (englisch „Ionic Liquid“, abgekürzt als „IL“) handelt es sich um Salze, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie unterhalb von 100°C flüssig vorliegen. [1] Ionische Flüssigkeiten weisen Strukturen auf, welche den von klassischen Salzen ähneln. Dadurch dass bei klassischen Salzen, sowohl das Anion als auch das Kation eine ähnliche Größe und Ladung besitzt bilden sie Kristallgitter aus, welche erst ab einer Temperatur von etwa 800°C aufbrechen, wodurch der Phasenübergang zustande kommt. Der Aufbau der ionischen Flüssigkeiten unterscheidet sich von dem der klassischen Salze dahingehend, dass das Kation meist aus einem großen organischen Molekül besteht und das organische oder anorganische Anion wesentlich kleiner ist als das Kation. Aufgrund des Größenunterschieds von Kation und Anion können sich zwischen diesen nur schwache Anziehungskräfte ausbilden, wodurch das Salz unterhalb von 100°C nicht erstarren kann. [2] Weiters wechseln sie, aufgrund ihres bei Raumtemperatur ausgesprochen niedrigen Dampfdrucks, welcher kleiner als 1 Pa ist [3], nicht den Aggregatzustand. Daher bringen ILs, im Vergleich zu vielen klassischen organischen Lösungsmitteln, den Vorteil, dass sie nicht flüchtig, chemisch und thermisch stabil und nicht entflammbar sind wodurch sie weniger Gefahren für Mensch und Umwelt bergen. Weiters handelt es sich bei ILs um sogenannte „Designer-Lösungsmittel“, da durch die Wahl des Anions und Kations die Eigenschaften dieser Lösemittel stark variiert werden können. Beispielsweise lassen sich durch die Auswahl von einem geeigneten Anion-Kation-Paar ILs synthetisieren, welche wasserlöslich, teilweise löslich oder sogar unlöslich in wässrigen Medien sind. Weiters kann beispielsweise auch die Viskosität durch die Wahl des Anion-Kation-Paares variiert werden [1] sowie die Leitfähigkeit und die Löslichkeit von Enzymen [4]. Da ILs verschiedenste Stoffeigenschaften aufweisen, werden diese Stoffe laufend in neuen Anwendungsgebieten erprobt, wie beispielsweise der Abgasreinigung, der Katalyse, der Elektrochemie und der Biochemie. [1] Da derzeit von über 10^{18} unterschiedlichen Kation-Anion-Paaren ausgegangen wird ergeben sich diverse unterschiedliche Anwendungen für diese Flüssigkeiten. [4] Die ersten ILs wurden 1914 von Walden beschrieben, welcher dadurch den Grundstein für die Entwicklung dieser legte. Walden synthetisierte damals Ethylammoniumnitrat, welches bei einer Temperatur von 12°C schmilzt. Etwa 1980 kam dann die sogenannte „erste Generation“ der ILs auf, etwa 10 Jahre später die „zweite Generation“ und ab etwa 2000 die sogenannte „dritte Generation“, welche auch als „grüne Chemie“ bezeichnet wird, da diese ILs umweltschädliche klassische Lösungsmittel ersetzen sollen. Heutzutage werden ILs bereits von Chemiekonzernen wie beispielsweise BASF und Evonik produziert. [5] Eine weitere, für diese Arbeit besonders hervorzuhebende Eigenschaft von ILs ist deren Fähigkeit, neben anorganischen und organischen Stoffen auch Metalle zu lösen.

1.1.1 Einteilung von ILs

ILs lassen sich aufgrund ihrer Eigenschaften in mehrere Untergruppen einteilen. Zu diesen zählen beispielsweise RTILs (room temperature ionic liquids) [6], DILs (dicationic ionic liquids) [7] und TSILs (task specific ionic liquids) [8].

1.1.1.1 RTILs

Bei RTILs (room temperature ionic liquids) handelt es sich um organische Salze, welche eine Schmelztemperatur von unter 100°C aufweisen. Dank ihres ausgesprochen niedrigen Dampfdrucks zählen RTILs zu den Lösungsmitteln der „grünen Chemie“. [6] Da ionische Flüssigkeiten, abgesehen von ihrem niedrigen Dampfdruck, auch andere anwendungsfreundliche Eigenschaften, wie ihre nicht Entflammbarkeit und eine hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen, werden sie zunehmend in der Industrie eingesetzt. [1], [6] Allerdings weisen bestimmte RTILs bedenkliche Eigenschaften bezüglich ihrer Umweltverträglichkeit auf, insbesondere aufgrund ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit und ihrer potenziellen Toxizität. [1]

1.1.1.2 DILs

Unter DILs (dicationic ionic liquids) versteht man ILs, welche im Gegensatz zu den klassischen ILs nicht nur ein einfach positiv geladenes Kation, sondern ein zweifachpositives Kation aufweisen. Dadurch lassen sie sich in homoanionische (zwei identische Anionen) dikationische ILs und heteroanionische (zwei unterschiedliche Anionen) dikationische ILs unterteilen. Weiters können sie noch in symmetrische und asymmetrische ILs unterteilt werden. Symmetrische ILs zeichnen sich dadurch aus, dass diese eine Symmetrieachse zwischen den Kationen besitzen. Asymmetrische ILs hingegen zeigen keine Symmetrie zwischen den Kationen. Dadurch zeigen DILs im Gegensatz zu klassischen ILs einen höheren Schmelzpunkt und bessere thermische Stabilität. Da DILs zwei Anionen aufweisen, gibt es mehr Kombinationsmöglichkeiten bei der Synthese als bei den klassischen ILs und es können auch mehr unterschiedliche funktionelle Gruppen eingebracht werden. Daraus resultiert ein breiteres Anwendungsgebiet und eventuell auch eine Verbesserung von bereits bestehenden Anwendungen.[7]

1.1.1.3 TSILs

Als TSILs (task specific ionic liquids), auch bekannt als funktionalisierte ILs, können alle Salze bezeichnet werden, welche für ILs typische Eigenschaften aufweisen und eine funktionelle Gruppe kovalent an das Anion oder Kation gebunden haben. [8] Daher können die Eigenschaften von TSILs nicht nur durch die Auswahl des Kation-Anion-Paars, sondern auch durch die Wahl von passenden funktionellen Gruppen variiert werden. Daraus folgt, dass die Anwendungsgebiete von ILs frei gewählt werden können. Beispielsweise wurden bereits Aminogruppen dafür eingesetzt um CO₂ erfolgreich als Carbamation chemisch zu absorbieren. [9] Weiters können ILs mit verschiedenen metallchelatierenden Gruppen besetzt werden, um die Selektivität bezüglich einzelner Metalle zu erhöhen. Beispielsweise wurden bereits zwei TSILs auf Ammoniumbasis mit zwei- und dreizähligen

Sauerstoffliganden für die Trennung und Rückgewinnung von verschiedenen seltenen Erden eingesetzt. [8]

1.1.2 Umweltverträglichkeit von ILs

ILs werden aufgrund ihres niedrigen Dampfdrucks gerne als „grüne Chemikalien“ bezeichnet. Jedoch gibt es noch eine Vielzahl anderer Eigenschaften, welche in Betracht gezogen werden müssen, um ILs als „grün“ bezeichnen zu können. Damit Chemikalien als „grün“ eingestuft werden können müssen sie 12 Eigenschaften erfüllen, wobei es sich bei diesen beispielsweise um ihre Toxizität, die biologische Abbaubarkeit, das Risiko des Auftretens von Unfällen beim Hantieren mit den Substanzen und die Vermeidung von Abfällen handelt. [10] Fest steht jedoch, dass für die Herstellung von ILs toxische Anionen und Kationen verwendet werden können und diese ihre Toxizität nicht unbedingt durch die Synthese zu einer IL verlieren. Weiters können auch diverse verschiedene funktionelle Gruppen eingebracht werden, wodurch die Toxizität der ILs beeinflusst werden kann. Weiters mögen ILs dazu beitragen, aufgrund des niedrigen Dampfdrucks, die Luftverschmutzung zu reduzieren, jedoch kann die Freisetzung dieser in der aquatischen Umwelt zu Gewässerverschmutzungen führen, da sie toxische Eigenschaften, sowie eine niedrige biologische Abbaubarkeit aufweisen können. Weiters kann es aufgrund ihrer hohen chemischen und thermischen Stabilität zu einer Anreicherung in Gewässern kommen. [11] Angesichts der nahezu endlosen Auswahl an Kombinationsmöglichkeiten von Anion, Kation und eingebrachten funktionellen Gruppen lässt sich sagen, dass sowohl toxische ILs mit einer niedrigen biologischen Abbaubarkeit, bis hin zu praktisch nichttoxischen ILs mit einer hohen biologischen Abbaubarkeit synthetisiert werden können.

1.1.3 Extraktion von Metallen mit ILs

Eine weitverbreitete Methode zur Extraktion von Metallionen stellt die Lösungsmittelextraktion dar. Bei dieser wird eine wässrige Phase, welche Metallionen enthält, mit einer organischen Phase, welche ein Extraktionsmittel enthält, vermischt. Dabei bilden die Metallionen hydrophobe Komplexe mit dem Extraktionsmittel und reichern sich dadurch im organischen Lösungsmittel an. Wie groß der extrahierte Anteil an Metallionen ist, hängt von der unterschiedlichen Löslichkeit und Affinität der Komplexe in den beiden Phasen ab. Bei diesem Verfahren werden jedoch große Mengen an organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Kerosin, Toluol und Diethylether eingesetzt, welche aufgrund ihrer Toxizität, Flüchtigkeit und Entflammbarkeit als bedenklich eingestuft werden. Lösungsmittelextraktionen finden dermaßen breite Anwendung, da Parameter, welche für die Extraktion ausschlaggebend sind, wie Extraktionsmittel und pH-Wert der wässrigen Phase, leicht geändert werden können. Da organische Lösungsmittel jedoch dazu neigen leicht flüchtig, gesundheitsschädlich und entflammbar zu sein, versucht man diese durch ionische Flüssigkeiten zu ersetzen, da diese einen Dampfdruck von nahezu null, sowie gute chemische und thermische Stabilität

aufweisen. Weiters können diese, aufgrund dessen, dass es sich um Designerlösemittel handelt, derart modifiziert werden, dass ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften über große Bereiche frei gewählt werden können, wie beispielsweise ihre Hydrophilie. Daher wird versucht, Ils anstatt von klassischen organischen Lösungsmitteln für die Extraktion von Metallionen aus wässrigen Phasen einzusetzen. Generell besteht das Ziel darin, mit Hilfe einer möglichst hydrophoben IL ein zwei Phasensystem zu schaffen, in welchem Metallionen der wässrigen Lösung in die IL übergehen. [12]

Die Extraktion selbst kann dann anhand verschiedener Mechanismen erfolgen. Dabei spielt der ionische Charakter der IL eine wichtige Rolle, da erstens dadurch die geladenen Metallionen in der IL solvatisiert werden können und zweitens Ionen der IL in die wässrige Phase übergehen können, wodurch ein Ionenaustausch ermöglicht wird, welcher bei konventionellen organischen Lösungsmitteln nicht möglich ist. Weiters darf sich dabei die Nettoladung der ionischen und der wässrigen Phase nicht ändern, was dazu führt, dass die Grenzfläche zwischen wässriger und ionischer Phase als Membran betrachtet werden kann, welche lediglich den Austausch von neutralen Teilchen oder Ionen gleicher Ladungen ermöglicht. Dadurch können, im Gegensatz zur Extraktion mittels molekularer Flüssigkeiten, nicht nur neutrale Komplexe in die hydrophobe Phase gelangen. Daraus folgt, dass bei der Extraktion mittels IL mehr mögliche Extraktionsmechanismen als bei der Extraktion mittels molekularer Flüssigkeiten auftreten. Generell kann es sich bei der Extraktion um eine neutrale Extraktion, einen Ionenaustausch oder eine neutrale Koextraktion, oder eine Kombination aus diesen, handeln. [13]

1.1.3.1 Neutrale Extraktion

Bei der neutralen Extraktion handelt es sich um denselben Extraktionsmechanismus, welcher bei der Extraktion in molekularen Flüssigkeiten mit einer niedrigen Dielektrizität beobachtet wird. Dabei geht das Metall, als ungeladener Koordinationskomplex, welcher aus Metallion und den verfügbaren Liganden besteht, in die ionische Phase über. [13]

1.1.3.2 Ionenaustausch

Beim Ionenaustausch gehen die Metallkationen in die ionische Phase und Ionen aus IL in die wässrige Phase über. Dabei kommt es zu einem Abbau der IL und zur Kontamination der wässrigen Phase, was gerade bei größeren Ansätzen problematisch sein kann. Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen, besteht darin, der IL „Opfer“-Ionen zuzusetzen, welche anstatt der IL in die wässrige Phase übergehen. Diese „Opfer“-Ionen müssen dabei eine höhere Hydrophilie als die Ionen der IL aufweisen. [13]

1.1.3.3 Neutrale Koextraktion

Bei der neutralen Koextraktion wird im Gegensatz zur neutralen Extraktion, nicht ein neutraler Koordinationskomplex, welcher aus Metallion und Liganden besteht, extrahiert, sondern das Metallion als geladener Metallkomplex mit einem oder mehreren geladenen Gegenionen extrahiert. [13]

Die Unterscheidung bezüglich der Extraktionsmechanismen ist dahingehend wichtig, dass einerseits die thermodynamischen Parameter, die den Ionenaustausch steuern, variieren und andererseits die Gleichgewichtsverteilung der Ionen in beiden Phasen unterschiedlich ist. Beispielsweise werden, bei der neutralen Extraktion, keine Ionen von der IL-Phase in die wässrige Lösung übertragen (außer jene Ionen, welche aufgrund der Löslichkeit der IL selbst in die wässrige Phase übergehen). Beim Ionenaustausch hingegen gelangen Ionen der IL bei der Extraktion in die wässrige Phase, wodurch es zu einer Kontamination dieser kommt und weiters die IL-Phase abgebaut wird. Generell treten jedoch mehrere dieser Mechanismen gleichzeitig auf. [13]

1.2 Seltene Erden

Bei den sogenannten „seltene Erden“ handelt es sich um insgesamt 17 Elemente. Zu diesen zählen die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan, welche in der dritten Hauptgruppe des Periodensystems zu finden sind, sowie die Lanthanoide. Als Lanthanoide werden 14 Elemente bezeichnet, welche im f-Block des Periodensystems zu finden sind und auf Lanthan folgen. Generell werden noch die häufigeren leichten seltenen Erden von den weniger häufigen schweren seltenen Erden unterschieden. Zu den leichten seltenen Erden zählen La, Ce, Pr, Nd, Sm und Eu und zu den schweren seltenen Erden Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu und Y. [14]

1.2.1 Eigenschaften

Generell haben alle seltenen Erden eine Wertigkeit von 3+, wobei auch andere Wertigkeiten auftreten können. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die 4f-Elektronen weiter innen im Atomkern anzutreffen sind als die drei Valenzelektronen, welche alle Lanthanoide aufweisen, und daher einen niedrigeren Energiezustand aufweisen. Daraus folgt, dass sich die Lanthanoide in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähneln, da die 4f-Elektronen keinen Beitrag zu chemischen Bindungen leisten. [14] Die Elektronenkonfiguration der 14 Lanthanoide ist dementsprechend gegeben als $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{1-14}$. [15] Weiters ergibt sich daraus, dass die verschiedenen seltenen Erden meist in Kombinationen auftreten und großer Aufwand betrieben werden muss, um diese erfolgreich zu trennen. Jedoch weisen die seltenen Erden auch unterschiedliche Eigenschaften auf, was auf das Vermischen der Valenzelektronen mit den 4f-Elektronen, und der sogenannten Lanthanoidenkontraktion, zurückzuführen ist. Dabei wird als Lanthanoidenkontraktion die von Lanthan zu Lutetium auftretende Reduktion des Ionenradius bezeichnet. Diese ist darauf zurückzuführen, dass bei steigender Ordnungszahl die Anzahl der 4f-Elektronen zwar zunimmt (die Anzahl der Valenzelektronen ist bei allen seltenen Erden gleich) diese jedoch die Kernladung nicht in ausreichendem Maße abschirmen können, wodurch der Ionenradius der Lanthanoide bei steigender Ordnungszahl abnimmt. Daraus ergibt sich, dass Lanthan mit einem Ionenradius von $1,045 \cdot 10^{-10}$ m den größten Ionenradius der Lanthanoide aufweist und Lutetium mit einem Ionenradius von $0,861 \cdot 10^{-10}$ m den kleinsten Ionenradius der Lanthanoide aufweist. [16]

1.2.2 Vorkommen

Auch wenn der Name „Seltene Erden“ darauf hindeutet, dass es sich bei diesen um seltene Elemente handelt, sind sie tatsächlich jedoch relativ häufig. Beispielsweise sind sie in der Erdkruste häufiger als Gold. Der Begriff „selten“ bezieht sich darauf, dass diese Elemente meist in niedrigen Konzentrationen vorzufinden sind. Daraus folgt, dass der Abbau dieser Elemente meist nicht wirtschaftlich ist und falls diese doch gefördert werden, alle geförderten seltenen Erden einen Abnehmer finden müssen. Obwohl etwa 160 Mineralien bekannt sind, welche seltene Erden enthalten, werden lediglich vier für

die Gewinnung von seltenen Erden gefördert. Bei diesen vier Mineralien handelt es sich um Loparit (komplexes Oxid [17]), Monazit (Phosphat), Lateritton (Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Eisenoxid) und Bastnäsit (Fluorcarbonat). Wobei die schweren seltenen Erden vermehrt aus Lateritton und die leichten seltenen Erden aus den anderen drei Mineralien gewonnen werden. [14] Die Konzentration der seltenen Erden in der Erdhülle beträgt zwischen etwa 45 und 1 ppm, wobei die leichteren Elemente häufiger vorkommen als die schweren, und die Häufigkeitsverteilung durch die Harkinsche Regel beschrieben wird. Dieser Regel nach treten Elemente mit einer geraden Ordnungszahl häufiger auf als benachbarte Elemente mit ungerader Ordnungszahl. [15] Die größten Lagerstätten von seltenen Erden befinden sich in China, Australien, Russland und den Vereinigten Staaten. Kleiner Lagerstätten in Indien, Südostasien, Afrika und Kanada. 2018 wurden etwa 82% der weltweit abgebauten seltenen Erden aus chinesischen Lagerstätten gewonnen, wobei der Großteil der abgebauten Mineralien aus Bastnäsitvorkommen stammen. Da seltene Erden jedoch meist nur gemeinsam gewonnen werden können, jedoch global nicht alle seltenen Erden in gleichen Mengen benötigt werden gibt es einen nennenswerten Unterschied zwischen Angebot (zB.: La und Ce) und Nachfrage (zB.: Nd und Dy) bei den einzelnen Elementen. [14]

1.2.3 Verwendung

Seltene Erden finden ein breites Anwendungsspektrum, wodurch ihre wirtschaftliche Bedeutung einen enormen Anstieg erlebt. Im Jahr 2020 wurden etwa 132000 t seltenen Erdenoxide benötigt und für 2030 ist mit einem Bedarfsanstieg von etwa 50% auf circa 188000 t zu rechnen. Der große derzeitige, sowie wachsende Bedarf an seltenen Erden ist darauf zurückzuführen, dass diese in fast jeder modernen Technologie, welche in Zusammenhang mit der Kommunikations-, Energie- oder Informationstechnologie steht, zu finden sind. Die größten Mengen werden in der Keramik-, Glas-, Batterie-, Metall-, Poliermittel-, Katalysator- und Magnetindustrie eingesetzt, wobei im Jahr 2020 etwa 29% der seltenen Erdenoxide für die Produktion von Magneten verwendet wurde. [14]

1.2.4 Recycling

Durch das Recyclen schließen sich Stoffkreisläufe wodurch es zu einer Minimierung der Importabhängigkeit sowie einer geringeren Förderung der seltenen Erden kommt. [14] Da diese Ressourcen eine wichtige Rolle in modernen Technologien spielen und einen hohen Wert besitzen, wird das Recycling dieser Metalle in den nächsten Jahren an Bedeutung gewinnen. Derzeit können Geräte mit einem hohen Gehalt an seltenen Erden zwar recycelt werden (beispielsweise große Permanentmagnete welche Neodym enthalten), jedoch enthalten viele Technologien nur einen sehr geringen Anteil an seltenen Erden, wodurch das Recycling dieser nur selten wirtschaftlich ist. Beispielsweise machen die Lautsprecher Magneten von Mobiltelefonen unter 0,1 % der Gesamtmasse dieser aus. Dementsprechend muss das Recycling dieser Metalle in Kombination mit anderen

hochpreisigen, umweltschädlichen oder giftigen Metallen, wie beispielsweise Silber, Gold, Kobalt, Zink, Cadmium oder Blei erfolgen. Daraus folgt, dass neue Erkenntnisse bezüglich des Recyclings, beziehungsweise der Extraktion der seltenen Erden aus Lösungen, beispielsweise mittels ionischer Flüssigkeiten, errungen werden müssen, um einen nachhaltigen Umgang mit diesen Werkstoffen zu ermöglichen. [16]

1.2.5 La

Bei Lanthan handelt es sich um ein silbrig-weißes, leicht verformbares, paramagnetisch Metall mit einer Ordnungszahl von 57, einer Atommasse von 138,905 u, einer Dichte von 6,17 g/cm³ bei 298 K und einer elektrischen Leitfähigkeit von $1,626 \cdot 10^6$ A/(V*m) bei 300 K auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 1193 K und der Siedepunkt bei 3743 K. In Abhängigkeit der Temperatur kann es in drei unterschiedlichen Modifikationen vorliegen, wobei es generell sehr reaktionsfähig und unedel (Normalpotential $\text{La}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{La}$ -2,38 V) ist und bereits mit dem in der Luft vorhanden Sauerstoff Oxide bildet. In Anwesenheit von Wasser bildet es Hydroxide und in Verbindungen weist Lanthan meist die Oxidationsstufe +3 auf. Weiters weist es die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^0$ und einen Ionenradius von 103 pm auf. [15]

Lanthan wird hauptsächlich aus Monazitsand gewonnen, welcher etwa 10 Gewichtsprozent Lanthan enthält. Der Massenanteil an Lanthan in der Erdhülle beträgt 17 ppm. [15]

Lanthan wird in Leuchtstoffröhren, Energiesparlampen und Sonnenbanklampen als Leuchtstoff eingesetzt. Weiters wird Lanthan in galvanischen Zellen von Elektro- und Hybridautos verbaut sowie als Wasserstoffspeicher in Form einer Lanthan-Nickel-Legierung genutzt. Weiters können aus Lanthan und Cobalt auch Permanentmagneten gefertigt werden. Lanthan wird ebenfalls für die Konstruktion von Hochtemperaturbrennstoffzellen sowie für die Herstellung von medizinischem Werkzeug eingesetzt. Für die Herstellung von optischen Gläsern mit einem hohen Brechungsindex, wie sie beispielsweise für Brillengläser, Teleskope und Mikroskope benötigt werden, wird ebenfalls Lanthan eingesetzt. [15]

1.2.6 Ce

Bei Cer handelt es sich um ein silbrig-weißes, paramagnetisch Metall mit einer Ordnungszahl von 58, einer Atommasse von 140,116 u, einer Dichte von 6,77 g/cm³ bei 298 K und einer elektrischen Leitfähigkeit von $1,35 \cdot 10^6$ A/(V*m) bei 300 K auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 1068 K und der Siedepunkt bei 3716 K. Cer ist generell sehr reaktionsfähig und unedel (Normalpotential $\text{Ce}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Ce}$ -2,34 V). In Anwesenheit von Wasser bildet es Hydroxide und in Verbindungen weist Cer entweder die Oxidationsstufe +3 oder +4 auf. Weiters weist es die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^1$ und einen Ionenradius von 102 pm auf. [15]

Cer wird hauptsächlich aus Monazit und Bastnäsit gewonnen. Der Massenanteil an Cer in der Erdhülle beträgt 43 ppm. [15]

Cer findet in Atomreaktoren, zur Erzeugung von Lichtbögen in Hochleistungselektroden und in der Raumfahrt Anwendung. Weiters wird Cer in der Keramik- und Glasindustrie zum Färben und Entfärben eingesetzt aber findet auch in der Elektronikindustrie Anwendung. Auch zur Herstellung von Kathodenstrahlröhren und Katalysatoren wird Cer eingesetzt. [15]

1.2.7 Nd

Bei Neodym handelt es sich um ein silbrig-weißes, paramagnetisch Metall mit einer Ordnungszahl von 60, einer Atommasse von 144,242 u, einer Dichte von 7 g/cm³ bei 298 K und einer elektrischen Leitfähigkeit von $1,56 \cdot 10^6$ A/(V*m) bei 300 K auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 1297 K und der Siedepunkt bei 3303 K. Neodym ist unedel (Normalpotential $\text{Nd}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Nd}$ -2,32 V) und bildet bereits mit dem in der Luft vorhanden Sauerstoff Oxide. In Anwesenheit von Wasser bildet es Hydroxide und in Verbindungen weist Neodym meist die Oxidationsstufe +3 auf, wobei es auch die Oxidationsstufe +2 oder +4 annehmen kann. Weiters weist es die Elektronenkonfiguration [Xe]6s²4f⁴ und einen Ionenradius von 98 pm auf. [15]

Neodym wird hauptsächlich als Monazit und Bastnäsit gewonnen. Der Massenanteil an Neodym in der Erdhülle beträgt 22 ppm. [15]

Die prominenteste Anwendung von Neodym stellt wohl eine Legierung aus Eisen, Bor und Neodym dar, aus welcher starke Permanentmagneten gefertigt werden. Diese Magneten werden in Festplatten, Elektromotoren, Kernspintomographen und HiFi-Produkten eingesetzt. Weiters wird Neodym für den Bau von Neodym-YAG-Hochleistungslasern und als Katalysator für die Synthese von Polybutadienkautschuk eingesetzt. Ein anderes Anwendungsgebiet von Neodym stellt die Email-, Glas- und Keramikindustrie dar. Dort wird Neodym zum Färben dieser Materialien eingesetzt. [15]

1.2.8 Ho

Bei Holmium handelt es sich um ein silbrig-weißes, weiches, verformbares, paramagnetisch Metall mit einer Ordnungszahl von 67, einer Atommasse von 164,93 u, einer Dichte von 8,78 g/cm³ bei 298 K und einer elektrischen Leitfähigkeit von $1,23 \cdot 10^6$ A/(V*m) bei 300 K auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 1734 K und der Siedepunkt bei 2873 K. Holmium ist unedel (Normalpotential $\text{Ho}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Ho}$ -2,33 V) und in trockner Luft beständig. In feuchter Luft bildet es jedoch gelbliche Oxide. In Anwesenheit von Wasser bildet es Hydroxide und in Verbindungen weist Holmium meist die Oxidationsstufe +3 auf. Weiters besitzt Holmium ein magnetisches Moment von 10,6 μ_B und damit das größte magnetische Moment von allen natürlich vorkommenden Elementen. Weiters weist es die Elektronenkonfiguration [Xe]6s²4f¹¹ und einen Ionenradius von 90 pm auf. [15]

Der Massenanteil an Holmium in der Erdhülle beträgt 1,1 ppm. [15]

Aufgrund seiner beeindruckenden magnetischen Eigenschaften findet Holmium ein breites Anwendungsspektrum. Beispielsweise wird es in Magnetspeicherblasen als auch in Polschuhen von Hochleistungsmagneten verbaut. Ebenfalls findet es in Festkörperlasern Anwendung, wo es in den Granaten vorkommt. [15]

1.2.9 Lu

Bei Lutetium handelt es sich um ein silbrig-weißes, weiches, paramagnetisch Metall mit einer Ordnungszahl von 71, einer Atommasse von 174,967 u, einer Dichte von 9,84 g/cm³ bei 298 K und einer elektrischen Leitfähigkeit von $1,72 \cdot 10^6$ A/(V*m) bei 300 K auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 1925 K und der Siedepunkt bei 3675 K. Lutetium ist unedel (Normalpotential $\text{Lu}^{3+} + 3 e^- \rightarrow \text{Lu}$ -2,3 V) und bildet bereits mit dem in der Luft vorhanden Sauerstoff Oxide. In Verbindungen weist Lutetium die Oxidationsstufe +3 auf. Weiters weist es die Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^25d^14f^{14}$ und einen Ionenradius von 86 pm auf. [15]

Lutetium wird hauptsächlich aus Xenotim und Tonmineralien gewonnen. Der Massenanteil an Lutetium in der Erdhülle beträgt 0,7 ppm. [15]

Lutetium findet in Katalysatoren zum Cracken von Erdöl und zur Herstellung von Lasern Anwendung. Die wichtigste Anwendung von Lutetium stellt die Positronen-Emissions-Tomographie dar, bei welcher mit Cer dotiertes Lutetiumoxyorthosilicat für den Szintillationszähler eingesetzt wird. [15]

1.3 Ziel der Arbeit

Wie in der Einleitung bereits beschrieben, können ionische Flüssigkeiten zur Extraktion von Metallionen aus wässrigen Lösungen eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll erforscht werden, ob sich diese Eigenschaft von ionischen Flüssigkeiten auch zur Trennung verschiedener seltener Erden eignet.

Um die Trennung zu erreichen, wird mit der ionischen Flüssigkeit Trihexyltetradecylphosphonium 3-Hydroxy-2-naphthoat, abgekürzt [P₆₆₆₁₄] [HNA], gearbeitet, welche in genauer Menge zu verschiedenen Metallstandards (Lanthan, Cer, Neodym, Holmium und Lutetium) zugegeben wird. Anschließend wird die extrahierte Menge an Metall und das Leaching der IL in die wässrige Phase untersucht. Weiters wird versucht, dass extrahierte Metall aus der ionischen Flüssigkeit mit unterschiedlichen Säuren rückzuextrahieren und die Mengen an Metall, welche von der ionischen Flüssigkeit aufgenommen werden kann, zu bestimmen.

Im ersten Schritt wird das Leaching der ionischen Flüssigkeit in die wässrige Phase nach verschiedenen Extraktionsdauern untersucht, wobei ein niedriges Leaching wünschenswert wäre. Anschließend wird die ionische Flüssigkeit zu Einzelelementstandards mit definierter Konzentration und definiertem pH-Wert hinzugegeben und untersucht wie viel des Metallstandards nach der Extraktion noch in der wässrigen Phase vorliegt und wie groß das Leaching der ionischen Flüssigkeit, in die wässrige Phase, ist. Im Idealfall weist die Extraktion im Einzelelementversuch für ein Metall eine sehr hohe Extraktionseffizienz auf und für ein anderes Metall eine sehr niedrige Extraktionseffizienz. Anschließend wird die Extraktion mit einer Mischung dieser beiden Metallstandards wiederholt, wobei das Element mit der hohen Extraktionseffizienz wieder eine hohe Extraktionseffizienz aufweisen sollte und das Element mit der niedrigen Extraktionseffizienz wieder eine niedrige aufweisen sollte. Auf diese Art und Weise könnte man eine Trennung der Elemente erreichen.

2 Material und Methoden

2.1 Proben und Probenvorbereitung

Für die Extraktionsversuche wurden Standards der Firma Sigma Aldrich TraceCERT® verwendet. Diese wiesen die folgenden Konzentrationen auf und waren alle in Salpetersäure gelöst.

$\beta(\text{La})=(1000 \pm 4) \text{ mg/L in w}(\text{HNO}_3)=2 \text{ \%}$.

$\beta(\text{Ce})=(1000 \pm 4) \text{ mg/L in w}(\text{HNO}_3)=5 \text{ \%}$.

$\beta(\text{Nd})=(1001 \pm 5) \text{ mg/L in w}(\text{HNO}_3)=5 \text{ \%}$.

$\beta(\text{Ho})=(999 \pm 5) \text{ mg/L in w}(\text{HNO}_3)=5 \text{ \%}$.

$\beta(\text{Lu})=(1001 \pm 5) \text{ mg/L in w}(\text{HNO}_3)=2 \text{ \%}$.

Für die Extraktionsversuche wurden Standards mit $\beta(\text{Metall})=10 \text{ mg/L}$ in Salpetersäure mit einem pH-Wert von $2,50 \pm 0,03$ gefertigt.

Bei der, für die flüssig-flüssig-Extraktion, verwendeten ionischen Flüssigkeit handelte es sich um Trihexyltetradecylphosphonium 3-Hydroxy-2-napthoat, abgekürzt [P₆₆₆₁₄] [HNA]. In Abbildung 1 ist diese dargestellt.

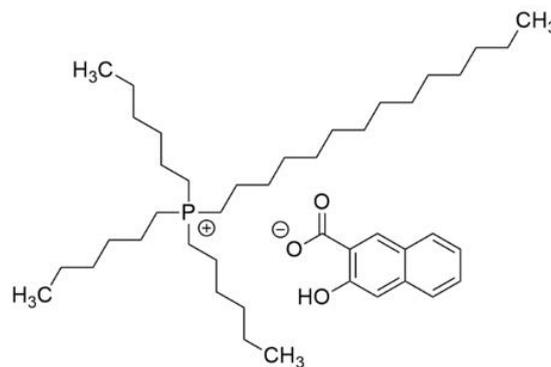


Abbildung 1, [P₆₆₆₁₄] [HNA]

Diese wurde im Labor aus 3-Hydroxy-2-naphtalin Säure und Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid hergestellt.

Weiters wurde mit den folgenden Chemikalien zur Probenvorbereitung und bei der Synthese gearbeitet.

- Probenvorbereitung:
 - Reinstwasser (Milli-Q von Merk Millipore, USA)

- Salpetersäure HNO_3 der Firma Fisher Chemical (Nitric Acid >68%, PrimarPlus-Trace analysis grade)
- Natronlauge NaOH mit einem Gehalt von $w(\text{NaOH})=50\%$ der Firma Acros Organics
- Salzsäure HCl der Firma Honeywell Fluka (TraceSelect >29 %)
- Schwefelsäure H_2SO_4 der Firma Fluka (TraceSelect > 95 %)

- Synthese:
 - 3-Hydroxy-2-naphtalin Säure
 - Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid
 - Reinstwasser (Milli-Q von Merk Millipore, USA)
 - KOH fest der Firma Sigma Aldrich (p.a. $\geq 86\%$)
 - Methanol der Firma Fischer
 - Dichlormethan der Firma Fischer

2.2 Synthese der IL

Die Synthese wurde wie von *Pirkwieser et al.* [18] beschrieben durchgeführt. Kurz zusammengefasst: Erst wurde 3-Hydroxy-2-naphtalin Säure eingewogen und mit Methanol versetzt. Anschließend wird der Lösung KOH zugegeben. Im letzten Schritt wird Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid hinzugegeben und der Reaktion 3h Zeit gegeben. Danach wird das Methanol mittels Rotavapor und das entstandene Kaliumchlorid mittels Wasser und Dichlormethan in einem Scheidetrichter von der ionischen Flüssigkeit entfernt. Das restliche Methanol wird gemeinsam mit dem Dichlormethan mittels Rotavapor und anschließendem Hochvakuum entfernt. Ob die gewünschte IL erhalten wird mittels NMR überprüft.

2.3 Extraktionsversuche

2.3.1 Durchführung der Extraktionsversuche

Für die Extraktionsversuche wurden Standards mit einem Massengehalt von $\beta(\text{Metall})=10 \text{ mg/L}$ hergestellt, indem die Standardlösung in einen 250, 500 oder 1000 mL Messkolben pipettiert und 1:100 verdünnt wurde. Für das Verdünnen wurde 2-prozentige Salpetersäure verwendet. Die so entstandene Lösung wird im Folgenden als Feedlösung bezeichnet. Im nächsten Schritt wurde der pH-Wert auf $2,50 \pm 0,03$ mit Natronlauge eingestellt (pH-Meter der Fa. Schott Instruments). Im darauffolgenden Schritt wurden $(100 \pm 10) \text{ mg}$ ionische Flüssigkeit in ein 50 mL Polypropylen-röhrchen (PP), in Triplikaten, auf einer Analysenwaage (Mettler Toledo), auf 0,1 mg genau eingewogen. Anschließend wurde die eingewogene Menge an ionischer Flüssigkeit, langsam ohne die IL von der Gefäßwand zu lösen, mit 20 mL Standard versetzt und, je nach Versuch, für 1,2,4,6, und 24 h auf einem Schüttler bei 250 rpm geschüttelt. Danach wurden 12 mL des Überstands mit einer Spritze (HSW 3-teilige Spritze 5100-X90D0), mit einer Metallkanüle aufgenommen und durch einen Einweg Chromafil Xtra PA-45/25 Nylonfilter ($0,45 \mu\text{m}$) in ein 15 mL PP - Zentrifugenvial gespült und für die folgenden Analysen aufbewahrt. Die restliche im 50 mL Vial enthaltene IL wurde von der Flüssigkeit durch Dekantieren getrennt. Die im Kunststoffröhrchen verbliebene IL wurde für die Rückextraktionen aufgehoben.

2.3.2 Durchführung der Rückextraktionsversuche

Zu Beginn wurde die im 50 mL PP-röhrchen verbliebene IL mit 20 mL $c(\text{HNO}_3)=0,5 \text{ mol/L}$ versetzt und für 2h rückextrahiert. In einer weiteren Versuchsreihe wurde mit anderen Säuren und einer anderen Konzentration gearbeitet und für 4h rückextrahiert, um herauszufinden, welches Rückextraktionsmedium für die Rückextraktion am besten geeignet ist. Dafür wurden die, in der folgenden Tabelle 1, gezeigten Säuren verwendet.

Säure	Konzentration (%)
HNO ₃	2
	38
HCl	2
H ₂ SO ₄	1

Tabelle 1, Säuren zur Ermittlung des besten Rückextraktionsmediums

Dabei fand die Rückextraktion mit den niedrig konzentrierten Säuren bei Raumtemperatur statt, die Rückextraktion mit der 38 % Salpetersäure jedoch bei 70°C.

Danach wurden 12 mL des Überstands mit einer Spritze (HSW 3-teilige Spritze 5100-X90D0), mit Metallkanüle, durch einen Einweg Chromafil Xtra PA-45/25 Nylonfilter ($0,45 \mu\text{m}$) in ein 15 mL PP-Zentrifugenvial gespült und ebenfalls für die nachfolgende Messung aufbewahrt.

2.4 Metallanalysen

2.4.1 Theoretische Grundlagen der TXRF

Die Röntgenfluoreszenzanalyse RFA ist eine Analysenmethode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Proben. Generell können damit feste und flüssige Proben, zerstörungsfrei und mit meist nur wenig Probenvorbereitung, analysiert werden. Aufgrund dieser Eigenschaften findet die RFA in verschiedensten Bereichen Anwendung, wie beispielsweise in der Metall-, Öl-, Zement-, Kunststoff- und Lebensmittelindustrie, sowie in der Pharmazie, der Umweltanalytik und der Mineralogie. [19]

Bei der RFA wird eine Probe mit Röntgenstrahlen (Photonen mit einer Energie von 0,125-125 keV), welche in einer Röntgenröhre, mittels Synchrotrons oder durch radioaktive Zerfälle erzeugt werden, bestrahlt. Daraufhin emittieren die in der Probe vorhandenen Elemente Röntgenstrahlung mit charakteristischen diskreten Energiewerten, die Probe fluoresziert. Aufgrund der elementspezifischen Röntgenstrahlung lässt sich qualitativ bestimmen, welche Elemente in der Probe vorliegen. Über die Intensität der Röntgenstrahlung lässt sich quantitativ die Menge an vorhandenen Elementen bestimmen. Daher handelt es sich bei der RFA um eine sowohl qualitative als auch quantitative Analysenmethode. [19]

Die RFA beruht nun darauf, Elektronen aus einer inneren Schale (Bohr'sches Atommodell) herauszuschlagen. Dadurch entsteht ein „Loch“ in der Schale. Im nächsten Schritt wechselt ein Elektron von einer höheren Schale in eine niedrigere Schale und gibt dabei ein Photon mit einer quantisierten Energiemenge, welche im Röntgenbereich liegt, ab. Dieses wird im Spektrum als Linie detektiert. Da bei jedem Element eine andere quantisierte Energiemenge gemessen wird, kann diese Methode zur qualitativen Analyse genutzt werden. [19]

Bei der Totalreflexionröntgenfluoreszenzanalyse TXRF handelt es sich um eine verbesserte Version der RFA. Bei dieser Methode trifft der Röntgenstrahl in einem kleinen Winkel auf die Probe und wird dadurch totalreflektiert. Dies führt zu einer niedrigeren Absorption und Streuung der Röntgenstrahlung in der Probenmatrix. Daraus folgt, dass es zu einer höheren Fluoreszenzausbeute kommt und ein niedrigerer spektraler Hintergrund detektiert wird. Dementsprechend wird mit einer deutlich höheren Empfindlichkeit gemessen und es reichen Probenmengen im Mikrogrammbereich. In der folgenden Abbildung 2 ist der schematische Aufbau einer TXRF dargestellt. [20]

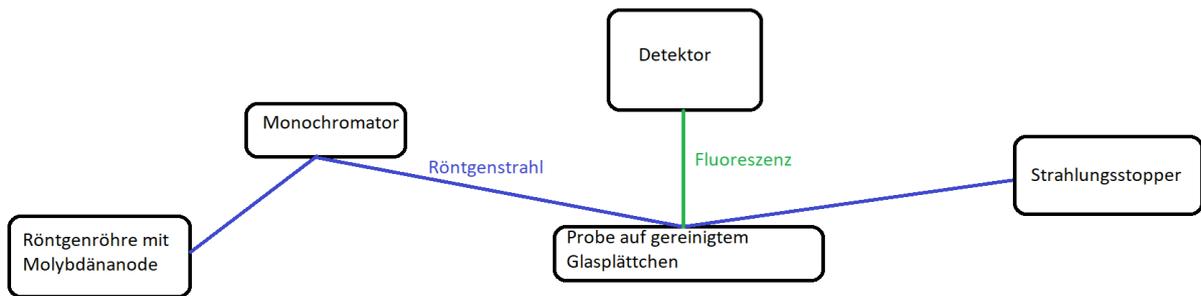


Abbildung 2, Schematischer Aufbau einer TXRF

2.4.2 Probenvorbereitung für die TXRF Messung

Für die Analyse mittels TXRF (S2 PICOFOX, Bruker) wurden 0,5 mL der filtrierten Probe in ein Eppendorf Probenvial pipettiert und mit 0,5 mL β (Pt, in 2% HCl)=5 mg/L Standard und 100 μ L PVA-Lösung (0,3 g/L Polyvinylalkohol) versetzt. Anschließend wurde dieses Gemisch mit Hilfe eines Vortexers homogenisiert. Im nächsten Schritt wird ein Volumen von $V=5 \mu$ L aus dem jeweiligen Vial entnommen und auf ein silikonisiertes Glasplättchen (Hersteller Bruker) aufgetragen. Dieses wurde anschließend für 40 Minuten unter eine Infrarotlampe unter Vakuum getrocknet. Dabei verdampfte sämtliche Flüssigkeit. Anschließend wurde mit Hilfe eines Arsenstandards eine „gain correction“ durchgeführt und daraufhin die Proben gemessen.

2.4.3 Wiederfindungsraten der TXRF Messung

Da die Wiederfindungsrate der einzelnen Metalle, aufgrund ihrer ähnlichen Eigenschaften, nicht bei 100 % liegen muss wurde diese, bei allen Einzelementversuchen, anhand von Fünffachmessungen ermittelt. Für die Mehrelementversuche wurden die Wiederfindungsraten für alle Versuche, außer der Lutetium-Holmium Versuchsreihe, mit Hilfe von Fünffachmessungen ermittelt. Für die Lutetium-Holmium Versuchsreihe wurde mit Triplets gearbeitet.

Für die Einzelementstandards wurden die, in Tabelle 2, gezeigten mittleren Werte erhalten.

Element	Wiederfindungsrate
Ce	0,8630 \pm 0,026
La	0,7625 \pm 0,069
Lu	1,1239 \pm 0,043
Ho	1,1013 \pm 0,011
Nd	0,8344 \pm 0,028

Tabelle 2, Wiederfindungsraten (MW \pm STAW) der Einzelementstandards, n=5

Da sich die Wiederfindungsrate in den Mehrelementversuchen von jenen der Einzelementversuchen unterscheiden kann wurden diese ebenfalls bestimmt und werden in der folgenden Tabelle 3 gezeigt.

Versuch	Elemente	Wiederfindungsrate
La-Lu	La	0,7919 ± 0,010
	Lu	1,1110 ± 0,013
La-Nd	La	0,7975 ± 0,048
	Nd	0,8823 ± 0,045
Ce-Lu	Ce	0,8523 ± 0,008
	Lu	1,1050 ± 0,014
Ce-Nd	Ce	0,7987 ± 0,011
	Nd	0,9080 ± 0,010
Lu-Ho	Lu	0,8918 ± 0,014
	Ho	1,0440 ± 0,018

Tabelle 3, Wiederfindungsraten (MW ± STAW) der Mehrelementstandards, n=5, außer Lu-Ho, hier ist n=3.

2.4.4 Berechnung der Extraktionseffizienz

Um die Extraktionseffizienz zu ermitteln, muss die in der Lösung vorliegende Menge an Metall vor und nach der Extraktion verglichen werden. Um diese zu ermitteln, wurde die folgende Formel verwendet.

$$\text{Extraktionseffizienz (\%)} = \frac{\beta(\text{MoE}) - \beta(\text{MnE})}{\beta(\text{MoE})} * 100$$

$$\beta(\text{MoE}) \dots \text{Metallkonzentration der Lösung ohne IL } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$$

$$\beta(\text{MnE}) \dots \text{Metallkonzentration der Lösung nach der Extraktion } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$$

Aufgrund der zeitabhängigen Stabilität der Standards muss die „Metallkonzentration der Lösung ohne IL“ per TXRF bestimmt werden und kann nicht theoretisch abgeleitet werden.

2.4.5 Berechnung der Stabilität

Da die Konzentration an Metallionen in der Lösung nicht zeitlich konstant sein muss, da sich beispielsweise schwerlösliche Niederschläge bilden können, muss die Stabilität der Metallionen in der Lösung bestimmt werden. Dafür wird jene Konzentration, welche in der Lösung theoretisch vorhanden sein sollte, mit der tatsächlich vorhandenen Konzentration verglichen. Der theoretische Wert wird aus der durchgeführten Verdünnung berechnet, der tatsächliche durch Messen der Standards ohne IL nach der Extraktionsdauer. Um die Stabilität zu bestimmen, wird die folgende Formel verwendet.

$$\text{Stabilität (\%)} = \left(\frac{\beta(\text{Mtats})}{\beta(\text{Mtheo})}\right) * 100$$

$$\beta(\text{Mtats}) \dots \text{tatsächlich gemessene Metallkonzentration der Lösung } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$$

$$\beta(\text{Mtheo}) \dots \text{theoretisch vorhandene Metallkonzentration der Lösung } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$$

Die tatsächlich gemessene Metallkonzentration der Lösung entspricht der „Metallkonzentration der Lösung ohne Extraktion“ aus Punkt 2.3.4.

2.4.6 Berechnung der Rückextraktionseffizienz

Zur Bestimmung der Rückextraktionseffizienz wird die extrahierte Menge an Metall, welche sich in der IL befindet, mit der rückextrahierten Menge an Metall verglichen. Um die Rückextraktionseffizienz zu bestimmen wird die folgende Formel verwendet.

$$\text{Rückextraktionseffizienz(\%)} = \left(1 - \frac{\beta(\text{MoE}) - \beta(\text{MnE}) - \beta(\text{MnRE})}{\beta(\text{MoE}) - \beta(\text{MnE})} \right) * 100$$

$\beta(\text{MoE})$... Metallkonzentration der Lösung ohne Extraktion ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$)

$\beta(\text{MnE})$... Metallkonzentration der Lösung nach der Extraktion ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$)

$\beta(\text{MnRE})$... Metallkonzentration der Lösung nach der Rückextraktion ($\frac{\text{mg}}{\text{L}}$)

2.5 Totaler gelöster Kohlenstoff TOC – Leaching

2.5.1 Theoretische Grundlagen

Nach der ÖNORM EN 1484 ist der TOC definiert als „Total Organic Carbon – organically bound carbon present in water, bonded to dissolved or suspended matter. Cyanate, thiocyanate and elemental carbon are also determined.“ Um diesen zu bestimmen, werden im ersten Schritt die flüchtigen organischen Komponenten katalytisch bei 680°C entgast und zu Kohlendioxid umgesetzt um sie mittels NDIR-Detektor (Non Dispersive Infrared Detector) zu messen. Im nächsten Schritt werden die nicht flüchtigen organischen Komponenten katalytisch bei 680°C zu Kohlendioxid verbrannt und anschließend mittels NDIR-Detektor detektiert. Durch Addition dieser beiden Werte wird der TOC erhalten. [21]

Für die Bestimmung des totalen gelösten Kohlenstoffs (TOC) wurde ein Total Organic Carbon Analyzer (TOC-VCPH) mit einem ASI-V Autosampler der Firma Shimadzu genutzt. Hier wurde eine Temperatur von 720°C zur Verbrennung des TOC in der Probe verwendet.

2.5.2 Leaching Messung

Um das Leaching zu bestimmen wurden 5 mL der filtrierten Lösung, sowohl bei den Extraktions- als auch bei den Rückextraktionsversuchen, mit 5 mL milli Q Wasser versetzt und mittels TOC-VCPH analysiert, wodurch sich ein Verdünnungsfaktor von 2 ergibt. Die Rückextraktionsversuche, welche mit der $w(\text{HNO}_3)=38\%$ durchgeführt wurden, wurden nicht auf das Leaching überprüft, da hier sämtlicher organischer Kohlenstoff in CO_2 umgewandelt wird. Daher erübrigt sich hier die Messung.

2.5.3 Leaching Berechnung

Mit Hilfe der bei der Analyse ermittelten Werte kann, das Leaching nach der folgenden Formel berechnet werden.

$$TOC(\%) = \frac{TOC(Pr) * Fa * V(Pr) * 100 * C_{IL}}{m(Il\ der\ Probe)}$$

TOC ... Total Organic Carbon (%)

TOC(Pr) ... Total Organic Carbon Messwert (mg/L)

Fa ... Verdünnungsfaktor (1)

V(Pr) ... Volumen der Probenlösung (L)

C_{IL} ... Kehrwert des Kohlenstofffaktors (1)

m(Il der Probe) ... Eingewogene Menge an Il (mg)

Der Verdünnungsfaktor Fa entspricht hier $Fa=2$, da bei der Bestimmung des TOC 5 mL der filtrierten Probe mit 5 mL Milli Q dest. Wasser versetzt wurden (1:1 Verdünnung).

Das Volumen der Probenlösung $V(\text{Pr})$ entspricht bei allen Versuchen $V=20,0$ mL, da allen ILs 20,0 mL Feedlösung hinzugegeben wurde.

Der Kohlenstofffaktor C_F muss berücksichtigt werden, da die ionische Flüssigkeit nicht zu 100% aus Kohlenstoff besteht. Für die Berechnung wird weiter angenommen, dass Kat- und Anion gleichmäßig leachen und der gemessene Wert des Kohlenstoffes der anteiligen Masse an Kohlenstoff an der gesamten gelösten IL entspricht.

Der Kohlenstofffaktor C_F gibt an, welcher Massenprozentsatz der IL aus Kohlenstoff besteht und wird wie folgt berechnet:

$$C_F = \frac{M(C \text{ in IL})}{M(IL)}$$

$$C_F = \frac{516,47 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{671,04 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$C_F = 0,7697 = 76,97 \%$$

Der Kehrwert des Kohlenstofffaktors C_{IL} , welcher zur Berechnung des Leachings benötigt wird, wird wie folgt berechnet:

$$C_{IL} = \frac{1}{C_F}$$

$$C_{IL} = \frac{1}{0,7697}$$

$$C_{IL} = 1,299$$

2.6 Sättigungskurve

Um zu bestimmen, welche Mengen an Metallionen die ionische Flüssigkeit binden kann wurde eine Sättigungskurve erstellt. Dafür wurde ionische Flüssigkeit mit bekannter Masse mit Metallstandards unterschiedlicher Konzentration und bekanntem Volumen versetzt und 24-stündige Extraktionsversuche, wie in 2.3.1 beschrieben, durchgeführt.

3 Ergebnisse

3.1 Einzelementversuche

Zum Beginn wurden die Versuche mit [P₆₆₆₁₄] [HNA] mit verschiedenen Einzelementstandards durchgeführt, um die Extraktionseffizienz der jeweiligen Metalle und das Leaching zu ermitteln. Weiters wurde auch die Stabilität der Standards ermittelt.

3.1.1 Lanthan

3.1.1.1 Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittleren Extraktionseffizienzen für Lanthan, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 4 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Extraktionseffizienz mit steigender Extraktionsdauer von $26,21 \pm 7,55$ % auf $88,65 \pm 1,56$ % ansteigt und die Stabilität von $100,80 \pm 4,95$ % auf $73,16 \pm 7,97$ % abnimmt.

La – Extraktionseffizienz und Stabilität				
t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
1	26,21	7,55	100,80	4,95
2	29,36	7,26	91,23	1,84
4	65,27	11,17	95,90	2,41
6	72,72	8,14	93,30	0,88
24	88,65	1,56	73,16	7,97

Tabelle 4, Extraktionseffizienz und Stabilität für Lanthan bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die Stabilitäten für Lanthan in Abbildung 3 veranschaulicht.

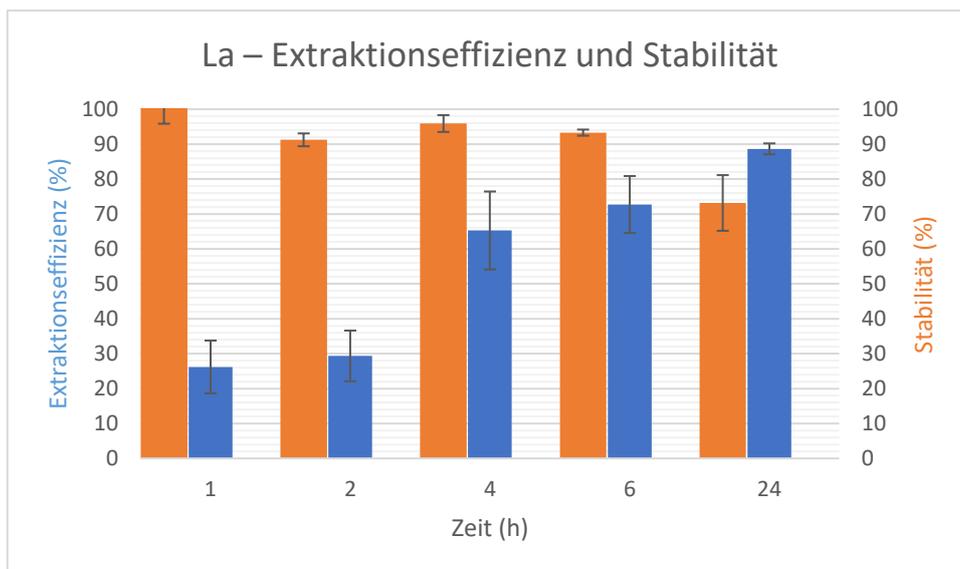


Abbildung 3, Extraktionseffizienz und Stabilität für Lanthan bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit La werden in Tabelle 5 gezeigt. Dabei lässt sich feststellen, dass das Leaching der IL mit steigender Extraktionsdauer ansteigt, jedoch unter 1% bleibt.

La - Leaching		
t (h)	Leaching (%)	STAW(%)
1	0,30	0,03
2	0,38	0,02
4	0,75	0,06
6	0,71	0,01
24	0,59	0,02

Tabelle 5, Leaching der IL bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) in Abbildung 4 veranschaulicht.

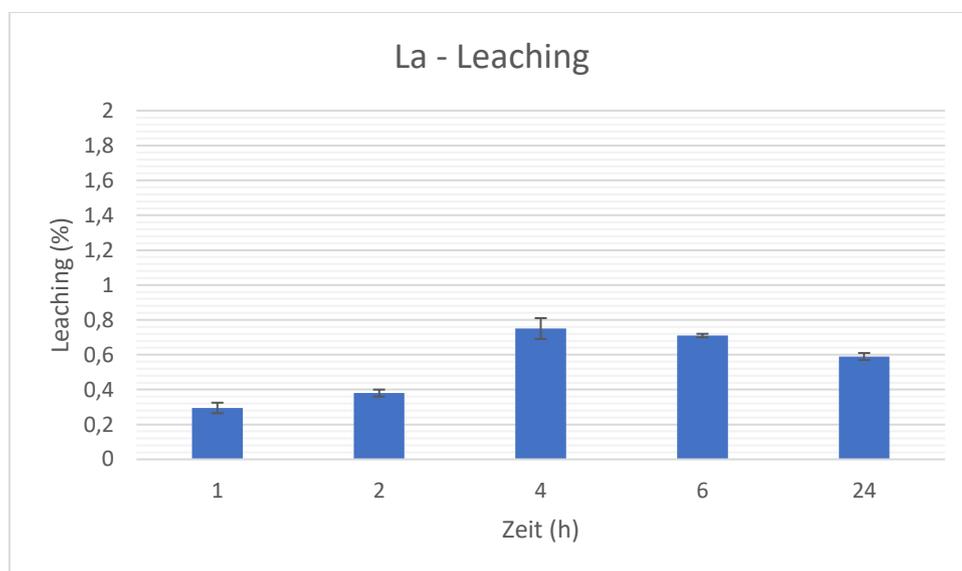


Abbildung 4, Mittleres Leaching der IL bei der La-Extraktion (\pm STAW) nach unterschiedlichen Extraktionszeiten (n=3)

3.1.1.2 Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $c(\text{HNO}_3)=0,5 \text{ mol/L}$ verwendet. Der Rückextraktion wurde zwei Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz für La und die zugehörige Standardabweichung (STAW) beträgt $47,85 \pm 2,52 \%$.

Das mittlere Leaching (n=3) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von La, wurde mit $0,07 \pm 0,02\%$ bestimmt.

3.1.2 Cer

3.1.2.1 Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittlere Extraktionseffizienzen für Cer, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 6. Dabei lässt sich erkennen, dass die Extraktionseffizienz mit steigender Extraktionsdauer von $11,53 \pm 4,57$ % auf $98,54 \pm 0,70$ % ansteigt und die Stabilität von $93,39 \pm 5,50$ % auf $84,54 \pm 1,29$ % abnimmt.

Ce – Extraktionseffizienz und Stabilität				
t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
1	11,53	4,57	93,39	5,50
2	42,62	2,41	93,45	2,85
4	88,84	11,62	92,37	2,30
24	98,54	0,70	84,54	1,29

Tabelle 6, Extraktionseffizienz und Stabilität für Cerfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die Stabilitäten für Cer in Abbildung 5 veranschaulicht.

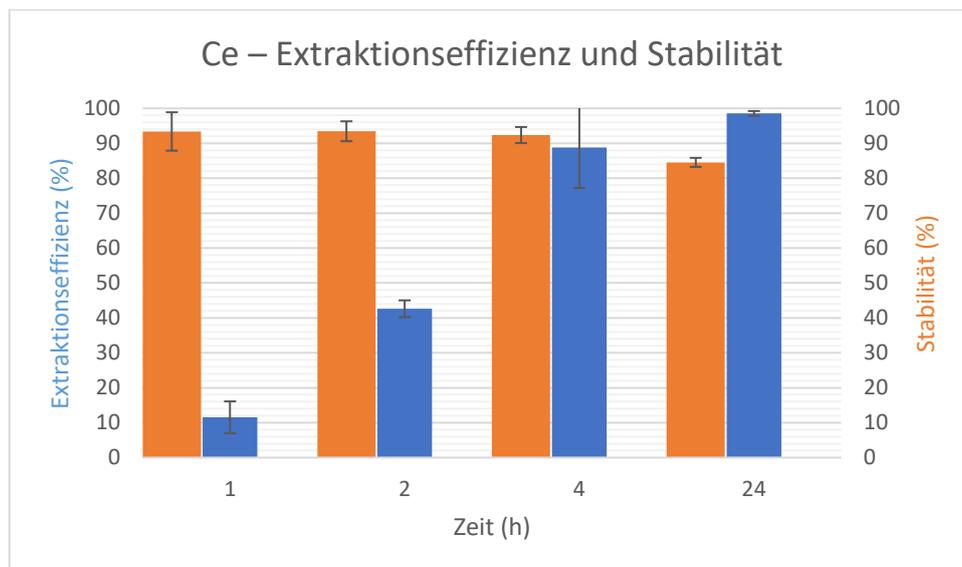


Abbildung 5, Extraktionseffizienz und Stabilität für Cerfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit Ce werden in Tabelle 7 gezeigt. Dabei lässt sich feststellen, dass das Leaching der IL mit steigender Extraktionsdauer auf etwa 1 % ansteigt.

Ce - Leaching		
t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
1	0,55	0,09
2	0,93	0,03
4	0,96	0,05
24	0,94	0,05

Tabelle 7, Leaching der Cerfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) Abbildung 6 veranschaulicht.

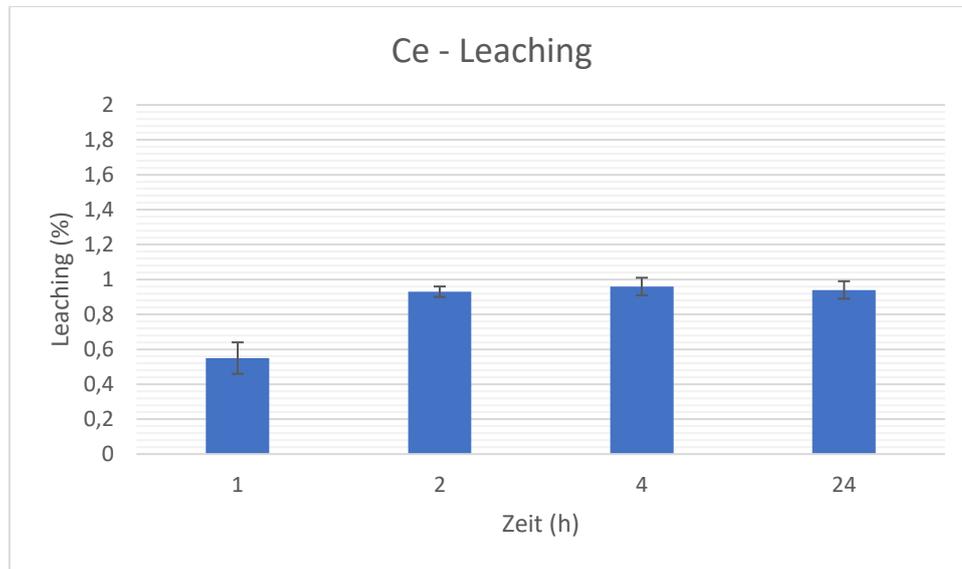


Abbildung 6, Mittleres Leaching der IL bei der Ce-Extraktion (\pm STAW) nach unterschiedlichen Extraktionszeiten (n=3)

3.1.2.2 Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $c(\text{HNO}_3)=0,5$ mol/L verwendet. Der Rückextraktion wurde zwei Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz für Ce und die zugehörige Standardabweichung (STAW) beträgt $42,96 \pm 5,76$ %.

Das mittlere Leaching (n=3) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von Ce, wurde mit $0,06 \pm 0,01$ % bestimmt.

3.1.3 Neodym

3.1.3.1 Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittlere Extraktionseffizienzen für Neodym, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 8 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Extraktionseffizienz mit steigender Extraktionsdauer von $22,50 \pm 5,11$ % auf $89,29 \pm 7,78$ % ansteigt und die Stabilität von $93,67 \pm 2,44$ % auf $82,81 \pm 4,04$ % abnimmt.

Nd – Extraktionseffizienz und Stabilität				
t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
1	22,50	5,11	93,67	2,44
2	38,03	5,73	95,93	1,36
4	61,81	2,43	97,29	1,51
24	89,29	7,78	82,81	4,04

Tabelle 8, Extraktionseffizienz und Stabilität für Neodymfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die Stabilitäten für Neodym in Abbildung 7 veranschaulicht.

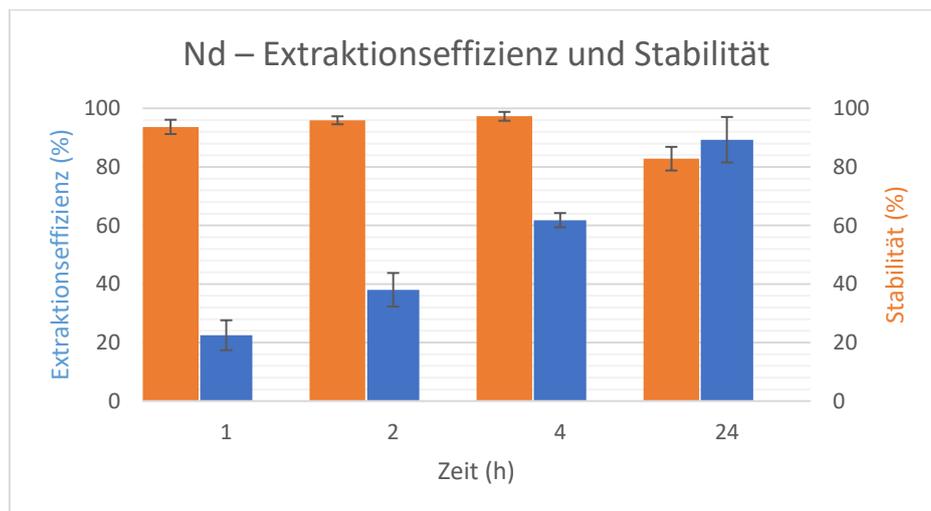


Abbildung 7, Extraktionseffizienz und Stabilität für Neodymfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit Nd werden in Tabelle 9 gezeigt. Dabei lässt sich feststellen, dass das Leaching der IL mit steigender Extraktionsdauer auf über 1 % ansteigt.

Nd - Leaching		
t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
1	0,37	0,05
2	0,47	0,04
4	0,41	0,03
24	1,18	0,17

Tabelle 9, Leaching der Neodymfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) Abbildung 8 veranschaulicht.

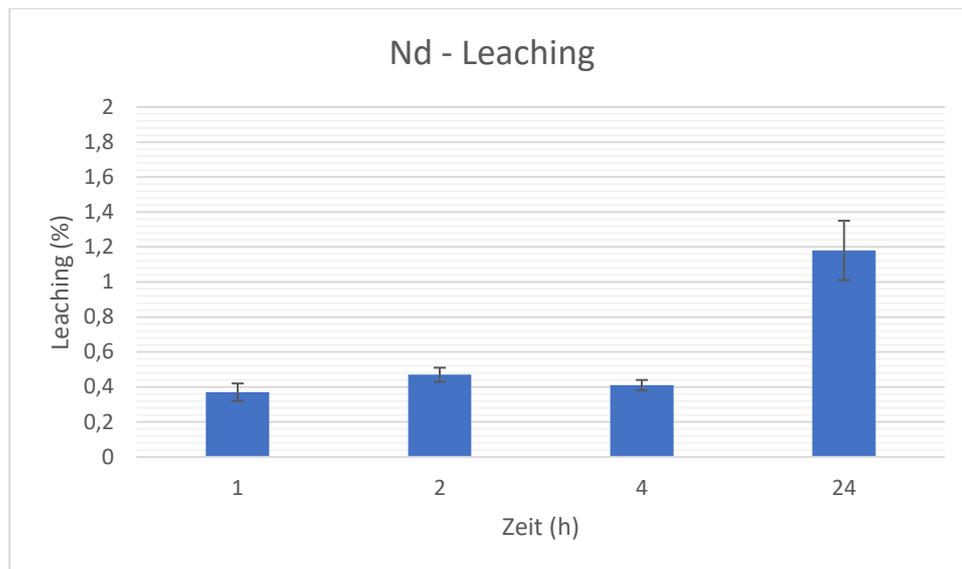


Abbildung 8, Mittleres Leaching der IL bei der Nd-Extraktion (\pm STAW) nach unterschiedlichen Extraktionszeiten ($n=3$)

3.1.3.2 Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $c(\text{HNO}_3)=0,5$ mol/L verwendet. Der Rückextraktion wurde zwei Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz für Nd und die zugehörige Standardabweichung (STAW) beträgt $44,55 \pm 17,12$ %.

Das mittlere Leaching ($n=3$) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von Nd, wurde mit $0,09 \pm 0,04$ % bestimmt.

3.1.4 Holmium

3.1.4.1 Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittlere Extraktionseffizienzen für Holmium, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 10 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Extraktionseffizienz mit steigender Extraktionsdauer von $15,88 \pm 1,67$ % auf $62,20 \pm 5,23$ % ansteigt und die Stabilität zwar abnimmt, jedoch stets bei etwa 100% liegt.

Ho – Extraktionseffizienz und Stabilität				
t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
1	15,88	1,67	104,16	0,29
2	36,18	13,77	104,20	1,94
4	48,19	6,71	118,40	8,74
6	64,25	3,25	105,82	1,27
24	62,20	5,23	99,24	2,67

Tabelle 10, Extraktionseffizienz und Stabilität für Holmiumfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die Stabilitäten für Holmium in Abbildung 9 veranschaulicht.

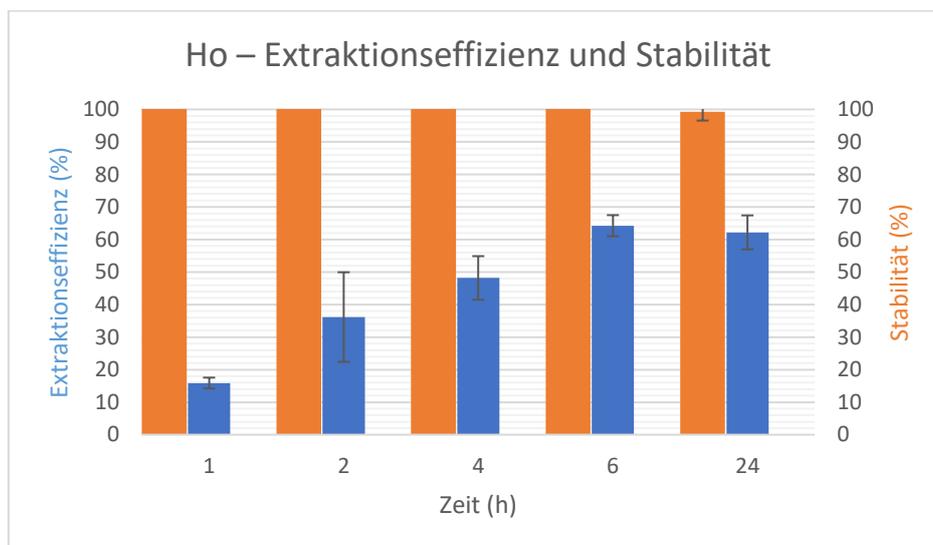


Abbildung 9, Extraktionseffizienz und Stabilität für Holmiumfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit Ho werden in Tabelle 11 gezeigt. Dabei lässt sich feststellen, dass das Leaching mit steigender Extraktionsdauer ansteigt, jedoch unter 0,5% bleibt.

Ho - Leaching		
t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
1	0,20	0,05
2	0,24	0,04
4	0,38	0,01
6	0,37	0,05
24	0,29	0,02

Tabelle 11, Leaching der Holmiumfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) Abbildung 10 veranschaulicht.

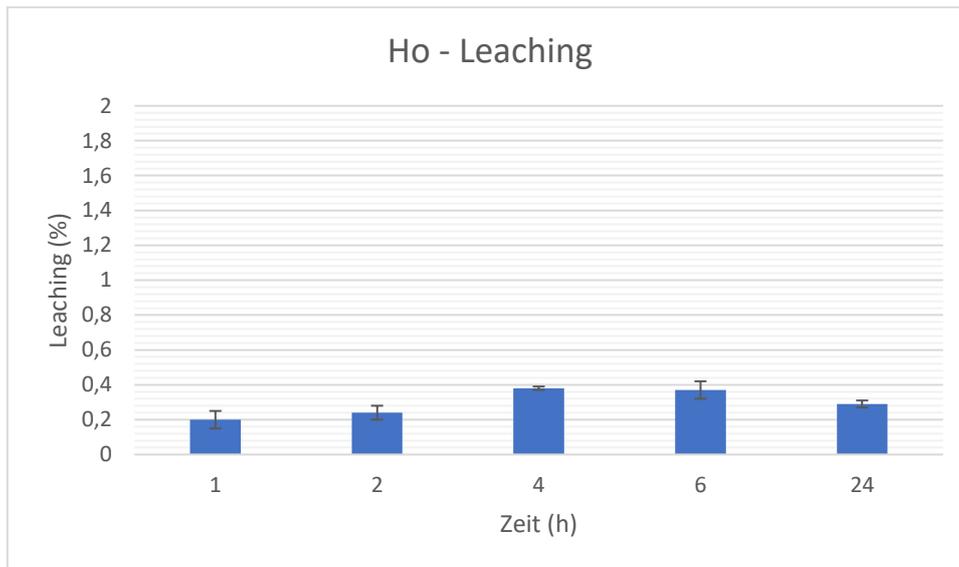


Abbildung 10, Mittleres Leaching der IL bei der Ho-Extraktion (\pm STAW) nach unterschiedlichen Extraktionszeiten (n=3)

3.1.4.2 Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $c(\text{HNO}_3)=0,5$ mol/L verwendet. Der Rückextraktion wurde zwei Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz für Ho und die zugehörige Standardabweichung (STAW) beträgt $47,45 \pm 4,74$ %.

Das mittlere Leaching (n=3) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von Ce, wurde mit $0,06 \pm 0,00$ % bestimmt.

3.1.5 Lutetium

3.1.5.1 Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittlere Extraktionseffizienzen für Lu, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 12 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Extraktionseffizienz mit steigender Extraktionsdauer von $25,79 \pm 6,47$ % auf $92,08 \pm 7,38$ % ansteigt und die Stabilität von $96,03 \pm 0,62$ % auf $94,69 \pm 1,45$ % abnimmt.

Lu – Extraktionseffizienz und Stabilität				
t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
1	25,79	6,47	96,03	0,62
2	84,50	5,92	99,12	2,62
4	96,20	1,30	95,45	3,60
24	92,08	7,38	94,69	1,45

Tabelle 12, Extraktionseffizienz und Stabilität für Lutetiumfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die Stabilitäten für Lutetium in Abbildung 11 veranschaulicht.

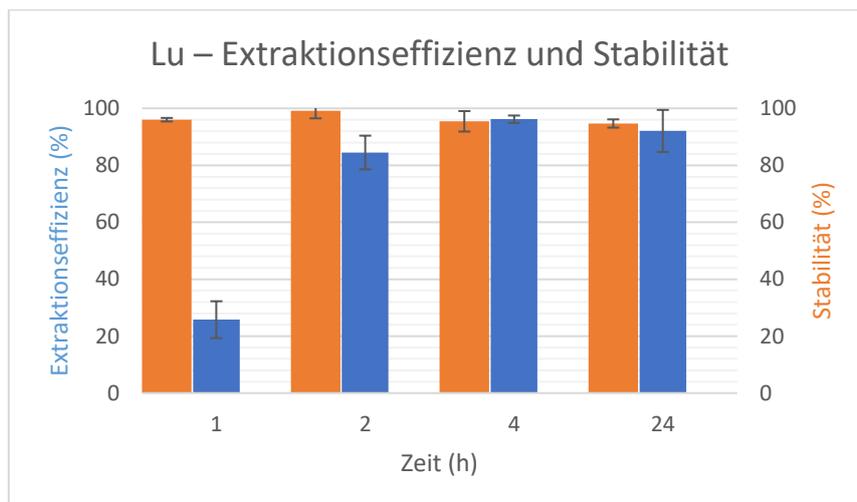


Abbildung 11, Extraktionseffizienz und Stabilität für Lutetiumfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit Lu werden in Tabelle 13 gezeigt. Dabei lässt sich feststellen, dass das Leaching der IL mit steigender Extraktionsdauer auf über 1 % ansteigt.

Lu - Leaching		
t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
1	0,62	0,04
2	0,91	0,05
4	0,97	0,01
24	1,14	0,04

Tabelle 13, Leaching der Lutetiumfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) Abbildung 12 veranschaulicht.

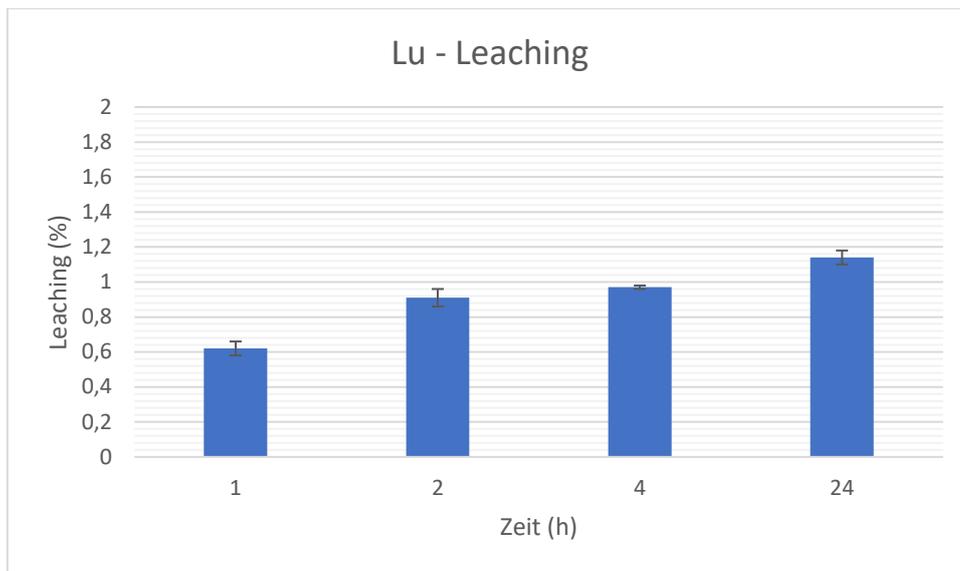


Abbildung 12, Mittleres Leaching der IL bei der Lu-Extraktion (\pm STAW) nach unterschiedlichen Extraktionszeiten ($n=3$)

3.1.5.2 Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $c(\text{HNO}_3)=0,5$ mol/L verwendet. Der Rückextraktion wurde zwei Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz für Lu und die zugehörige Standardabweichung (STAW) beträgt $39,58 \pm 6,68$ %.

Das mittlere Leaching ($n=3$) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von Lu, wurde mit $0,07 \pm 0,01$ % bestimmt.

3.2 Mehrelementversuche

3.2.1 Lanthan – Lutetium Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittlere Extraktionseffizienzen für La – Lu, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 14 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die mittlere Extraktionseffizienz nach einer Extraktionsdauer von 2 h für Lanthan bei $38,19 \pm 9,56$ % und für Lutetium bei $45,09 \pm 11,57$ % liegt und nach 24 h für Lanthan auf $96,48 \pm 1,25$ % und für Lutetium auf $99,11 \pm 0,07$ % ansteigt. Nach 2h Extraktionsdauer beträgt die mittlere Stabilität für Lanthan $90,51 \pm 2,93$ % und für Lutetium $99,20 \pm 1,18$ % und fällt darauf für Lanthan auf $79,87 \pm 3,76$ % und für Lutetium auf $93,82 \pm 0,12$ %.

La, Lu					
Element	t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
La	2	38,19	9,56	90,51	2,93
Lu	2	45,09	11,57	99,20	1,18
La	24	96,48	1,25	79,87	3,76
Lu	24	99,11	0,07	93,82	0,12

Tabelle 14, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Lanthan – Lutetium – Feedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die mittleren Stabilitäten für Lanthan – Lutetium in Abbildung 13 veranschaulicht.

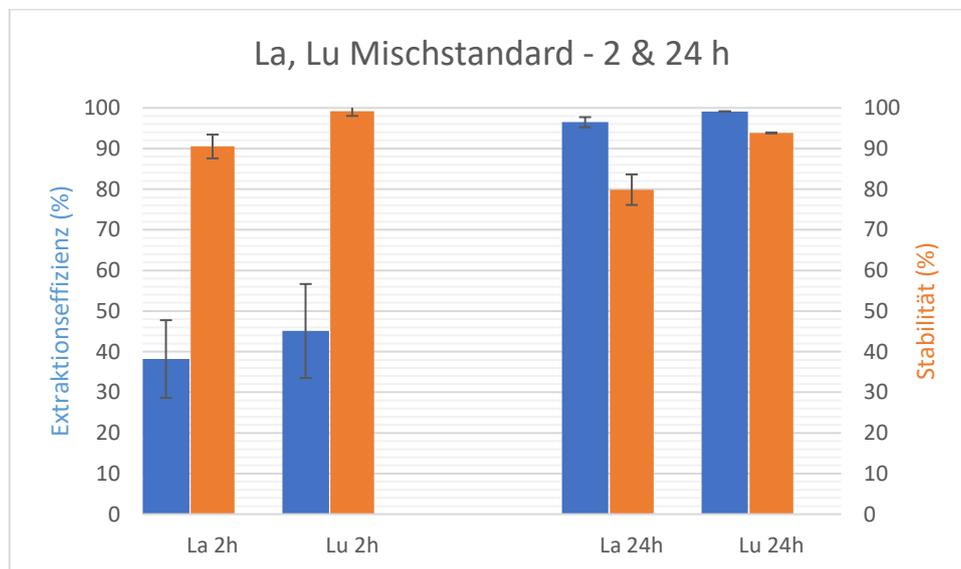


Abbildung 13, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Lanthan – Lutetium – Feedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten (links 2 h, rechts 24 h) mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit La – Lu werden in Tabelle 15 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass das Leaching einen Wert von $0,76 \pm 0,03$ % aufweist.

La, Lu		
t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
24	0,76	0,03

Tabelle 15, Mittleres Leaching der IL nach 24 Stunden mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) Abbildung 14 veranschaulicht.

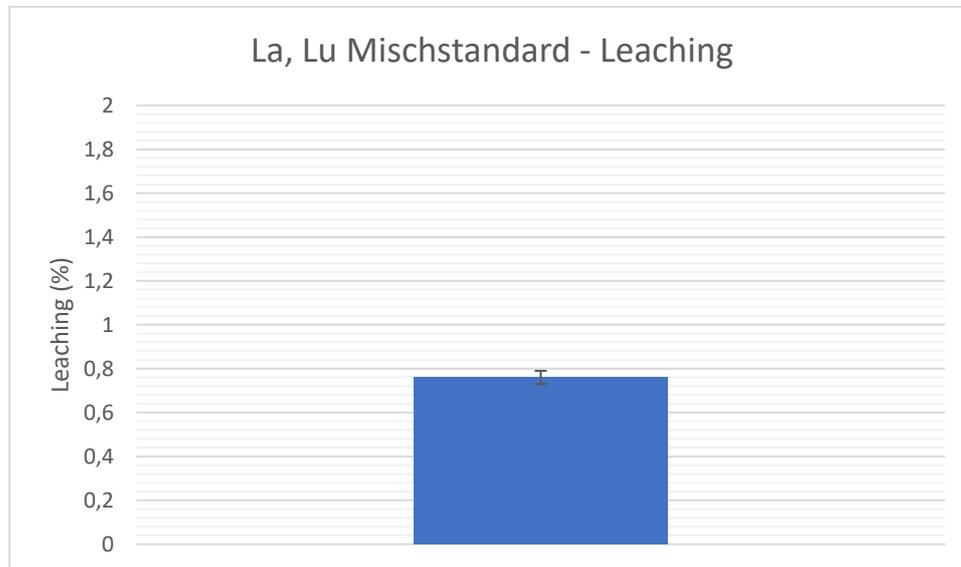


Abbildung 14, Mittleres Leaching der IL (\pm STAW) nach 24 Stunden (n=3)

3.2.2 Lanthan – Lutetium Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $c(\text{HNO}_3)=0,5 \text{ mol/L}$ verwendet. Der Rückextraktion wurde zwei Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz beträgt für La $95,42 \pm 2,64 \%$ und für Lu $72,99 \pm 2,19 \%$.

Das mittlere Leaching (n=3) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von La – Lu, wurde mit $0,13 \pm 0,00 \%$ bestimmt.

3.2.3 Lanthan – Neodym Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittlere Extraktionseffizienzen für La – Nd, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 16 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die mittlere Extraktionseffizienz nach einer Extraktionsdauer von 24 h für Lanthan bei $97,53 \pm 0,74$ % und für Neodym bei $98,86 \pm 0,02$ % liegt. Nach dieser Extraktionsdauer beträgt die mittlere Stabilität für Lanthan $61,72 \pm 3,15$ % und für Neodym $38,96 \pm 0,30$ %.

La, Nd					
Element	t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
La	24	97,53	0,74	61,72	3,15
Nd	24	98,86	0,02	38,96	0,30

Tabelle 16, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Lanthan – Neodym – Feedlösungen nach 24 h mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die mittleren Stabilitäten für Lanthan – Neodym in Abbildung 15 veranschaulicht.

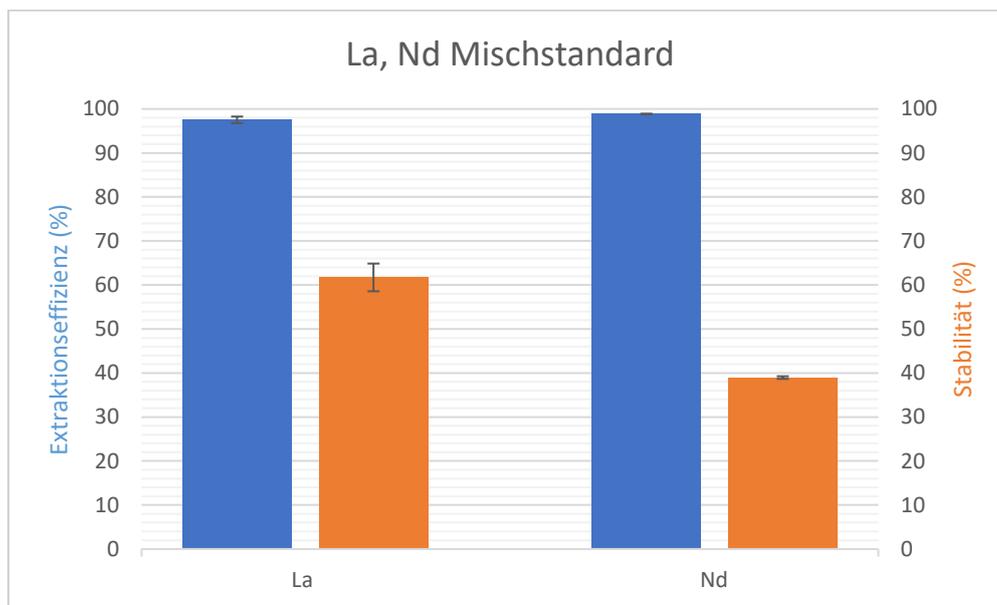


Abbildung 15, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Lanthan – Neodym – Feedlösungen nach 24 h mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit La – Nd werden in Tabelle 17 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass das Leaching einen Wert von $0,78 \pm 0,01$ % aufweist.

La, Nd		
t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
24	0,78	0,01

Tabelle 17, Mittleres Leaching der IL nach 24 Stunden mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) in Abbildung 16 veranschaulicht.

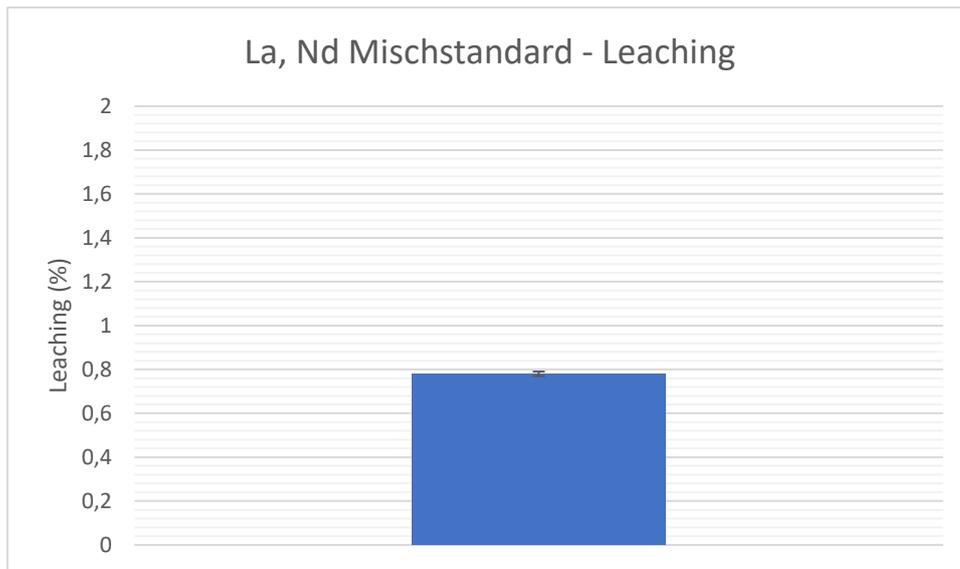


Abbildung 16, Mittleres Leaching der IL (\pm STAW) nach 24 Stunden (n=3)

3.2.4 Lanthan – Neodym Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $c(\text{HNO}_3)=0,5 \text{ mol/L}$ verwendet. Der Rückextraktion wurde zwei Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz beträgt für La $90,72 \pm 5,08 \%$ und für Nd $82,52 \pm 4,84 \%$.

Das mittlere Leaching (n=3) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von La – Nd, wurde mit $0,12 \pm 0,03 \%$ bestimmt.

3.2.5 Cer – Lutetium Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittlere Extraktionseffizienzen für Ce – Lu, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 18 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die mittlere Extraktionseffizienz nach einer Extraktionsdauer von 24 h für Cer bei $98,76 \pm 0,51$ % und für Lutetium bei $95,90 \pm 4,27$ % liegt. Nach dieser Extraktionsdauer beträgt die Stabilität für Cer $82,46 \pm 1,90$ % und für Lutetium $92,64 \pm 0,14$ %.

Ce, Lu					
Element	t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität	STAW Stabilität (%)
Ce	24	98,76	0,51	82,46	1,90
Lu	24	95,90	4,27	92,64	0,14

Tabelle 18, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Cer – Lutetium – Feedlösungen nach 24 h mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die mittleren Stabilitäten für Cer – Lutetium in Abbildung 17 veranschaulicht.

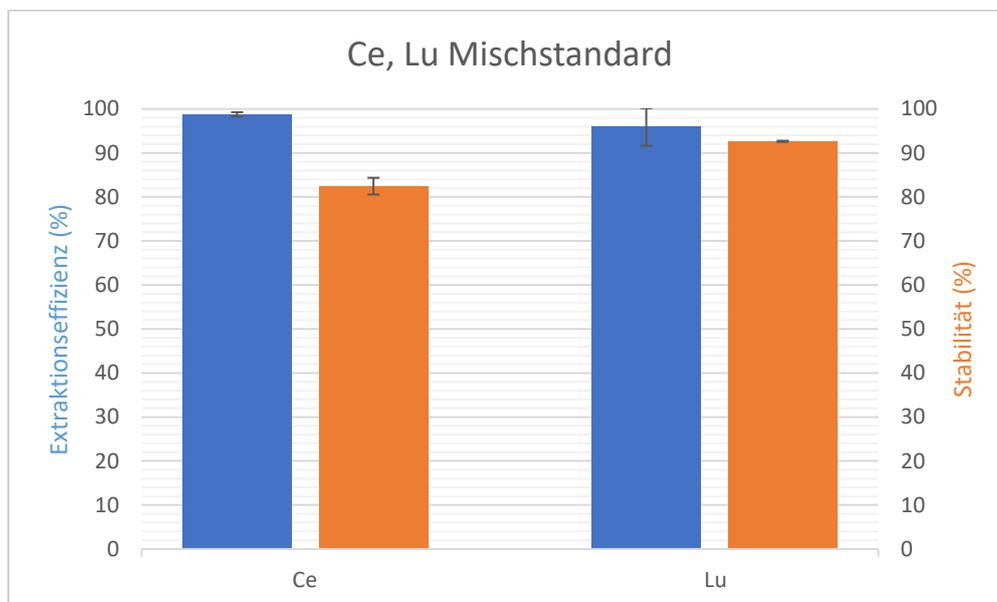


Abbildung 17, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Cer – Lutetium – Feedlösungen nach 24 h mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit Ce – Lu werden in Tabelle 19 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass das Leaching einen Wert von $(0,95 \pm 0,02)$ % aufweist.

Ce, Lu		
t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
24	0,95	0,02

Tabelle 19, Mittleres Leaching der IL nach 24 Stunden mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) Abbildung 18 veranschaulicht.

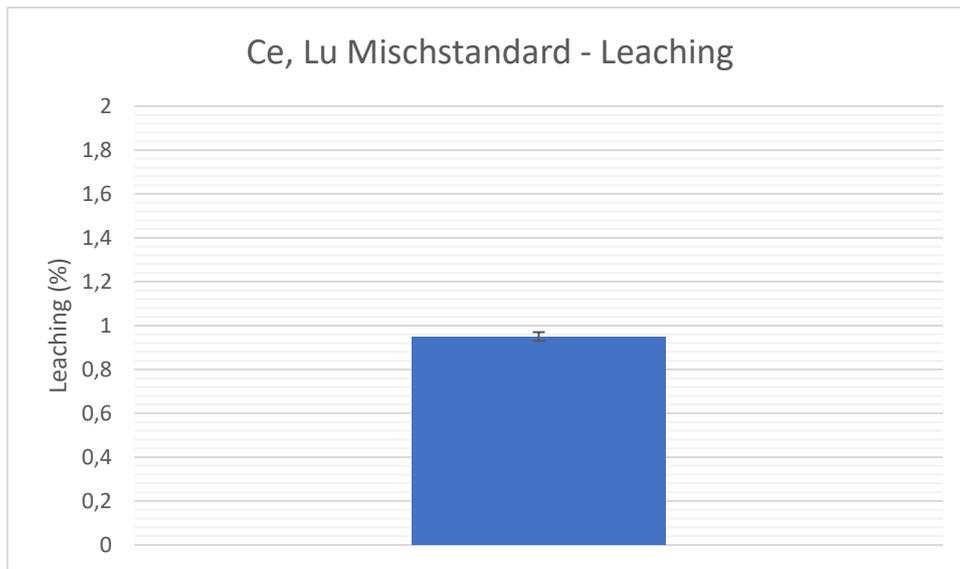


Abbildung 18, Mittleres Leaching der IL (± STAW) nach 24 Stunden (n=3)

3.2.6 Cer – Lutetium Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $c(\text{HNO}_3)=0,5 \text{ mol/L}$ verwendet. Der Rückextraktion wurde zwei Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz beträgt für Ce ($59,78 \pm 8,37 \%$) und für Lu ($52,01 \pm 6,13 \%$).

Das mittlere Leaching (n=3) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von Ce – Lu, wurde mit $0,09 \pm 0,01 \%$ bestimmt.

3.2.7 Cer – Neodym Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittlere Extraktionseffizienzen für Ce – Nd, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 20 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die mittlere Extraktionseffizienz nach einer Extraktionsdauer von 24 h für Cer bei $98,12 \pm 0,49 \%$ und für Neodym bei $99,24 \pm 0,26 \%$ liegt. Nach dieser Extraktionsdauer beträgt die mittlere Stabilität von Cer $80,19 \pm 3,99 \%$ und von Neodym $85,75 \pm 3,74 \%$.

Ce, Nd					
Element	t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
Ce	24	98,12	0,49	80,19	3,99
Nd	24	99,24	0,26	85,75	3,74

Tabelle 20, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Cer – Neodym – Feedlösungen nach 24 h mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die Stabilitäten für Cer – Neodym in Abbildung 19 veranschaulicht.

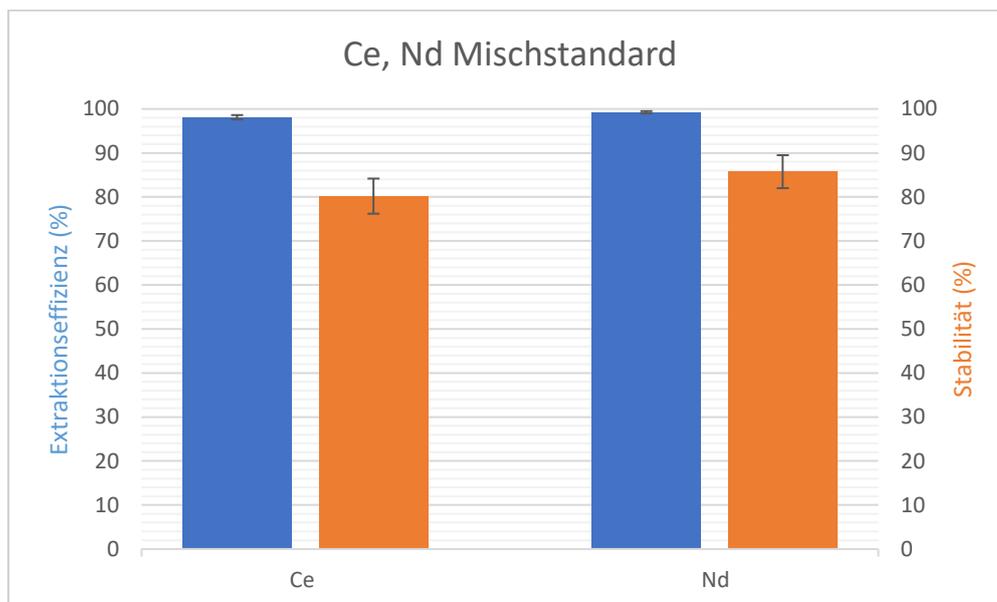


Abbildung 19, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Cer – Neodym – Feedlösungen nach 24 h mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit Ce – Nd werden in Tabelle 21 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass das Leaching einen Wert von $0,70 \pm 0,02 \%$ aufweist.

Ce, Nd		
t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
24	0,70	0,02

Tabelle 21, Mittleres Leaching der IL nach 24 Stunden mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) Abbildung 20 veranschaulicht.

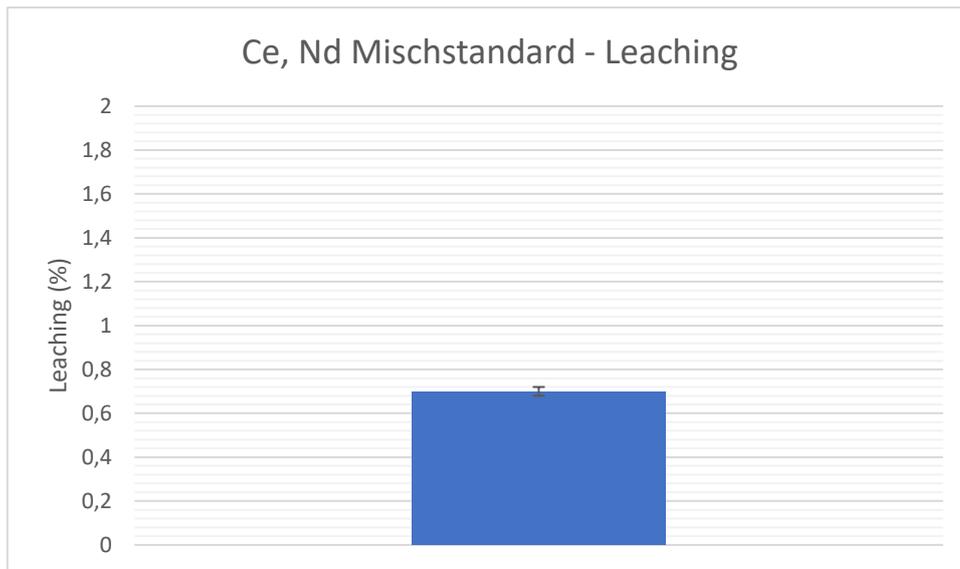


Abbildung 20, Mittleres Leaching der IL (\pm STAW) nach 24 Stunden (n=3)

3.2.8 Cer – Neodym Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $c(\text{HNO}_3)=0,5$ mol/L verwendet. Der Rückextraktion wurde zwei Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz beträgt für Ce $42,84 \pm 3,61$ % und für Nd $40,04 \pm 3,50$ %.

Das mittlere Leaching (n=3) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von Ce – Nd, wurde mit $0,08 \pm 0,01$ % bestimmt.

3.2.9 Holmium – Lutetium Extraktionseffizienz und Leaching

Die mittlere Extraktionseffizienzen für Ho – Lu, sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen (STAW) werden in Tabelle 22 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die mittlere Extraktionseffizienz nach einer Extraktionsdauer von 2 h für Holmium bei $40,21 \pm 13,88$ % und für Lutetium bei $43,79 \pm 15,24$ % liegt. Nach dieser Extraktionsdauer beträgt die mittlere Stabilität für Holmium $89,94 \pm 5,36$ % und für Lutetium $92,37 \pm 4,91$ %.

Ho, Lu					
Element	t(h)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
Ho	2	40,21	13,88	89,94	5,36
Lu	2	43,79	15,24	92,37	4,91

Tabelle 22, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Holmium – Lutetium – Feedlösungen nach 2 h mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die mittleren Extraktionseffizienzen sowie die mittleren Stabilitäten für Holmium – Lutetium in Abbildung 21 veranschaulicht.

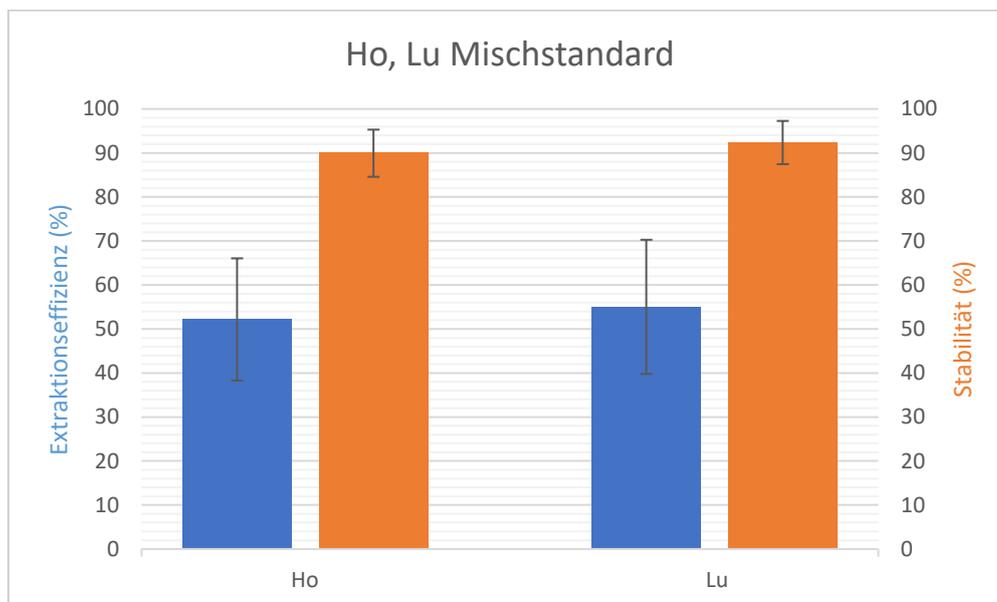


Abbildung 21, Mittlere Extraktionseffizienz und Stabilität der Holmium – Lutetium – Feedlösungen nach 24 h mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Das mittlere Leaching (%) \pm STAW der IL für die Extraktionsversuche mit Ho – Lu werden in Tabelle 23 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass das Leaching einen Wert von $0,66 \pm 0,09$ % aufweist.

Ho, Lu		
t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
2	0,66	0,09

Tabelle 23, Mittleres Leaching der IL nach 2 Stunden mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch wird das mittlere Leaching der IL (\pm STAW) Abbildung 22 veranschaulicht.

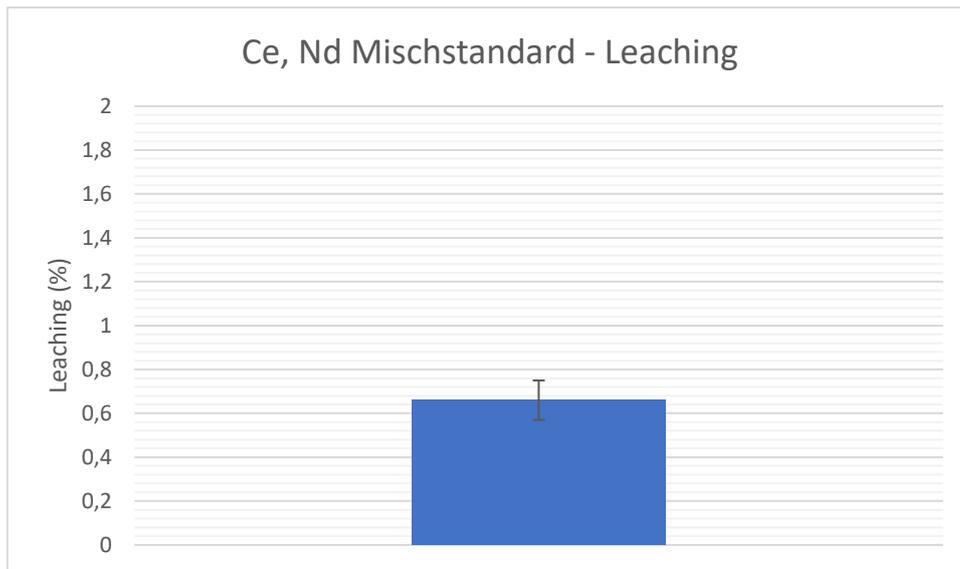


Abbildung 22, Mittleres Leaching der IL (\pm STAW) nach 2 Stunden (n=3)

3.2.10 Holmium – Lutetium Rückextraktionseffizienz und Leaching

Für die Rückextraktion wurden die Proben, mit welchen ein 24 h Extraktionsversuch durchgeführt wurde, und $w(\text{HNO}_3)=2\%$ verwendet. Der Rückextraktion wurde vier Stunden Zeit gegeben. Die dabei erhaltene mittlere Rückextraktionseffizienz beträgt für Ho $54,77 \pm$ ohne Angabe % und für Lutetium $45,16 \pm$ ohne Angabe %. Da diese Rückextraktion nicht in Triplikaten, sondern nur als Einzelversuch durchgeführt wurde, kann hier keine STAW angegeben werden.

Das mittlere Leaching (n=1) der IL, während der zweistündigen Rückextraktion von Ho – Lu, wurde mit $0,00 \pm$ ohne Angabe % bestimmt.

3.3 Sättigungskurve

Die Sättigungskurve wurde mittels Lanthan in Triplikaten bestimmt. Die Extraktionseffizienzen für Lanthan sowie die Stabilitäten der Feedlösungen und die zugehörigen Standardabweichungen werden in Tabelle 24 gezeigt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Extraktionseffizienz nach einer Extraktionsdauer von 24 h für Lanthanfeedlösungen, mit einem Massengehalt von 10-30 mg/L, ähnliche Werte zeigt. Bei einem Anstieg der Konzentration von 60 mg/L auf 70 mg/L sinkt die Extraktionseffizienz jedoch auf einen Wert von $51,44 \pm 4,10$ %. Nach dieser Extraktionsdauer zeigt die Stabilität hingegen bei jedem Versuch ähnliche Werte. Bei allen Versuchen wurde mit 100 ± 10 mg ionischer Flüssigkeit gearbeitet, 20,00 mL Feedlösung und einem pH-Wert von $2,50 \pm 0,03$.

Sättigungskurve - Lanthan				
β (mg/L)	Extraktionseffizienz (%)	STAW Extraktionseffizienz (%)	Stabilität (%)	STAW Stabilität (%)
10	88,65	1,56	73,16	7,97
15	77,23	9,97	82,82	2,61
20	88,55	5,25	75,32	0,99
25	93,83	2,71	78,83	1,88
30	97,00	0,82	79,63	1,55
40	86,48	2,59	82,04	6,07
50	67,68	3,96	88,11	0,21
60	85,47	5,28	85,90	4,52
70	51,44	4,10	84,87	4,34

Tabelle 24, Extraktionseffizienz und Stabilität der Lanthanstandards bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Graphisch werden die Extraktionseffizienzen sowie die Stabilitäten für Lanthan mit zugehöriger Standardabweichung in Abbildung 23 veranschaulicht.

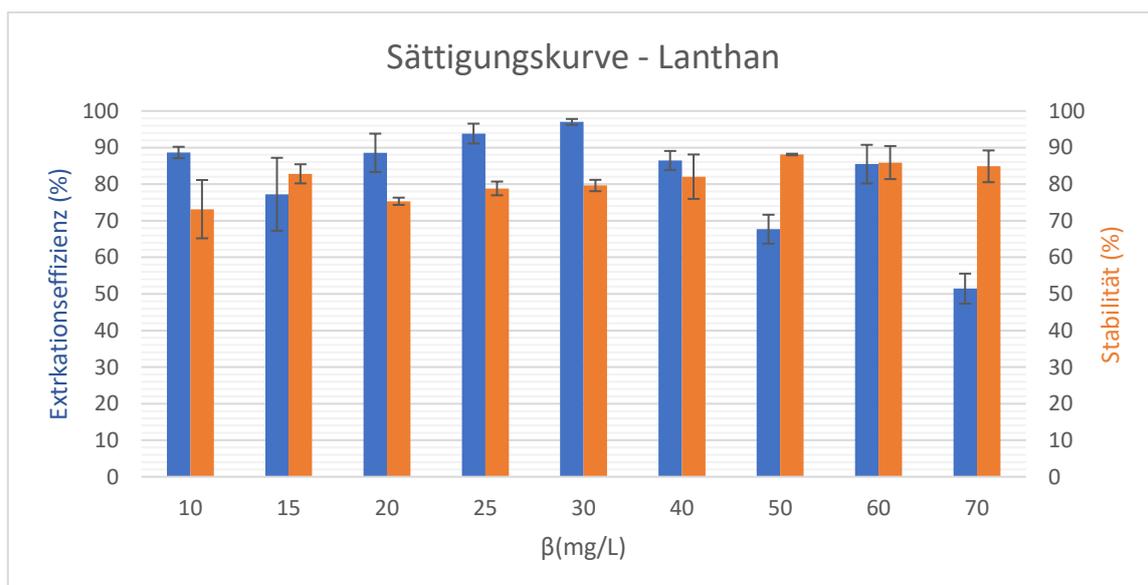


Abbildung 23, Extraktionseffizienz und Stabilität der Lanthanfeedlösungen bei unterschiedlichen Extraktionszeiten mit zugehöriger Standardabweichung (n=3)

Dementsprechend können 100 mg der ionischen Flüssigkeit in etwa (0,6 – 0,7) mg Lanthan aufnehmen. Daraus folgt, dass die ionische Flüssigkeit Trihexyltetradecylphosphonium 3-Hydroxy-2-napthoat etwa (0,006 - 0,007) mg Lanthan pro mg ionischer Flüssigkeit aufnehmen kann.

3.4 Rückextraktionseffizienz verschiedener Säuren und Leaching

3.4.1 Einzelementversuche

Die bei den Rückextraktionen erhaltenen Rückextraktionseffizienzen werden in Tabelle 25 gezeigt. Da bei jedem Element je eine Probe mit einer Säure versetzt wurde, wird hier keine STAW angegeben. In Tabelle 25 kann erkannt werden, dass bei allen Elementen die höchste Rückextraktionseffizienz mit der $w(\text{HNO}_3)=38\%$ erreicht wurde. Beim Vergleich der $w(\text{HCl})=2\%$ mit der $w(\text{HNO}_3)=2\%$ kann erkannt werden, dass die Rückextraktionseffizienz der Salpetersäure für alle Versuche, außer bei Lutetium und Holmium, höher war als die Rückextraktionseffizienz der Salzsäure.

Element	Extraktionsmedium	t (h)	Rückextraktionseffizienz (%)
La	$w(\text{HCl})=2\%$	4	65,15
	$w(\text{HNO}_3)=2\%$	4	73,36
	$w(\text{HNO}_3)=38\%$	4	108,11
Ce	$w(\text{HCl})=2\%$	4	49,30
	$w(\text{HNO}_3)=2\%$	4	64,89
	$w(\text{HNO}_3)=38\%$	4	106,40
Lu	$w(\text{HCl})=2\%$	4	55,45
	$w(\text{HNO}_3)=2\%$	4	55,27
	$w(\text{HNO}_3)=38\%$	4	72,54
Ho	$w(\text{HCl})=2\%$	4	46,04
	$w(\text{HNO}_3)=2\%$	4	35,16
	$w(\text{HNO}_3)=38\%$	4	87,71
Nd	$w(\text{HCl})=2\%$	4	17,92
	$w(\text{HNO}_3)=2\%$	4	33,32
	$w(\text{HNO}_3)=38\%$	4	97,14

Tabelle 25, Rückextraktionseffizienzen von Einzelementstandards mit verschiedenen Säuren ($n=1$)

Graphisch werden die Rückextraktionseffizienzen der jeweiligen Metalle und Säuren in Abbildung 24 gezeigt.

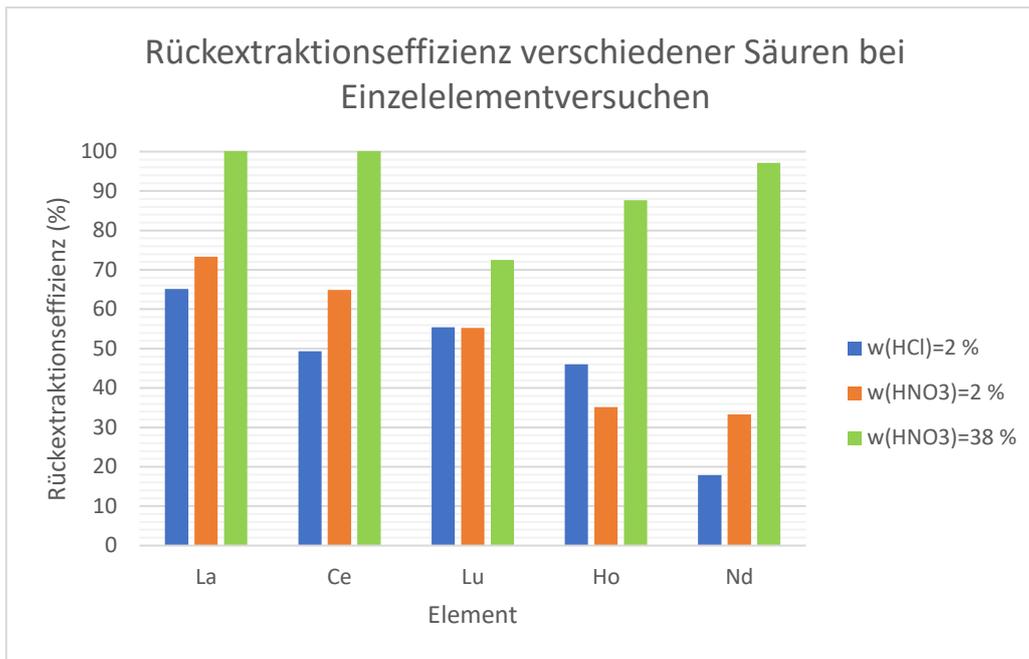


Abbildung 24, Rückextraktionseffizienzen von Einzelementstandards mit verschiedenen Säuren (n=1)

Das Leaching der Rückextraktion der jeweiligen Säuren der Einzelementstandards wird in Tabelle 26 gezeigt, wobei dieses für die w(HNO₃)=38 % Versuche, aufgrund des niedrigen pH-Werts der Lösung, nicht bestimmt wurde. Bei den anderen Versuchen lässt sich erkennen, dass das Leaching der Salzsäure, als auch der Salpetersäure, bei allen Versuchen zwischen 0,02 – 0,04 % liegt. Da es sich hier um Einzelversuche handelte, sind keine STAW gegeben.

Element	Extraktionsmedium	t (h)	Leaching (%)
La	w(HCl)=2 %	4	0,04
	w(HNO ₃)=2 %	4	0,02
	w(HNO ₃)=38 %	4	-
Ce	w(HCl)=2 %	4	0,03
	w(HNO ₃)=2 %	4	0,03
	w(HNO ₃)=38 %	4	-
Lu	w(HCl)=2 %	4	0,03
	w(HNO ₃)=2 %	4	0,04
	w(HNO ₃)=38 %	4	-
Ho	w(HCl)=2 %	4	0,02
	w(HNO ₃)=2 %	4	0,02
	w(HNO ₃)=38 %	4	-
Nd	w(HCl)=2 %	4	0,02
	w(HNO ₃)=2 %	4	0,04
	w(HNO ₃)=38 %	4	-

Tabelle 26, Leaching der Rückextraktion der Einzelementstandards mit verschiedenen Säuren (n=1)

Graphisch wird das Leaching der Rückextraktionen mit den verschiedenen Säuren in Abbildung 25 gezeigt.

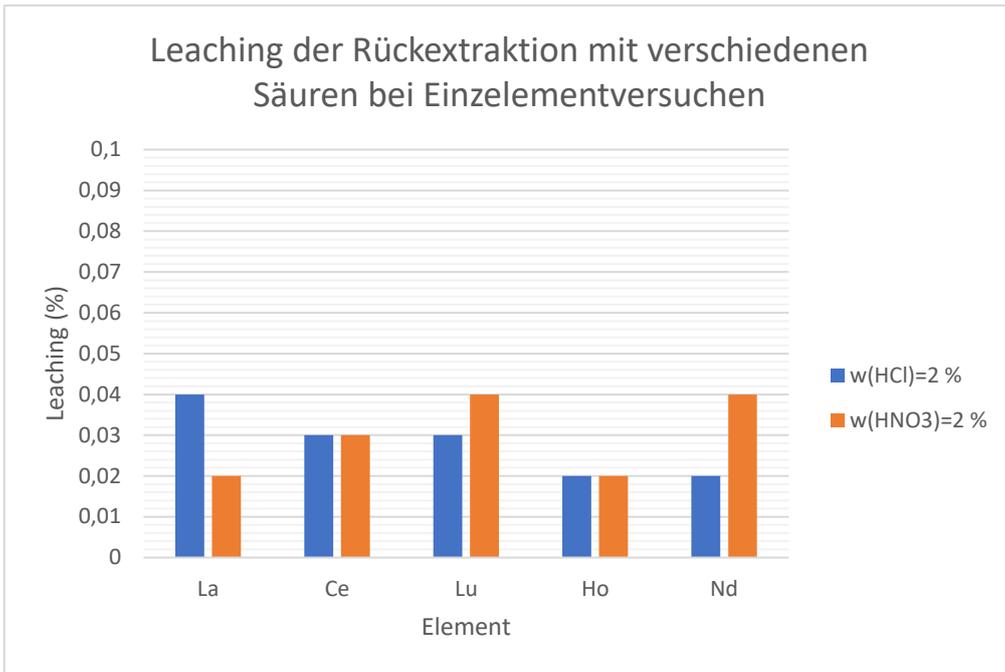


Abbildung 25, Leaching der Rückextraktion der Einzelementstandards mit verschiedenen Säuren (n=1)

3.4.2 Mehrelementversuche

3.4.2.1 Lanthan – Lutetium Rückextraktionseffizienz und Leaching

Die bei den Rückextraktionen erhaltenen Rückextraktionseffizienzen werden in Tabelle 27 gezeigt. In dieser kann erkannt werden, dass die Rückextraktionseffizienz der Salpetersäure deutlich über jener der Schwefelsäure liegt. Die Rückextraktion mittels Schwefelsäure wurde in Vierfachversuchen durchgeführt, die Rückextraktion mittels Salpetersäure in Einzelversuchen. Daher ist für die Versuche mit der Schwefelsäure ein STAW gegeben, für jene mit der Salpetersäure jedoch nicht.

Element	Rückextraktionsmedium	t (h)	Rückextraktionseffizienz (%)	STAW (%)
La	w(H ₂ SO ₄)=1 %	4	10,25	0,83
Lu	w(H ₂ SO ₄)=1 %		17,44	1,78
La	w(HNO ₃)=2 %	4	55,58	-
Lu	w(HNO ₃)=2 %		49,14	-

Tabelle 27, Rückextraktionseffizienzen von Einzelelementstandards mit Schwefelsäure (n=4) und Salpetersäure (n=1)

Graphisch werden die Rückextraktionseffizienzen der jeweiligen Metalle und Säuren in Abbildung 26 gezeigt.

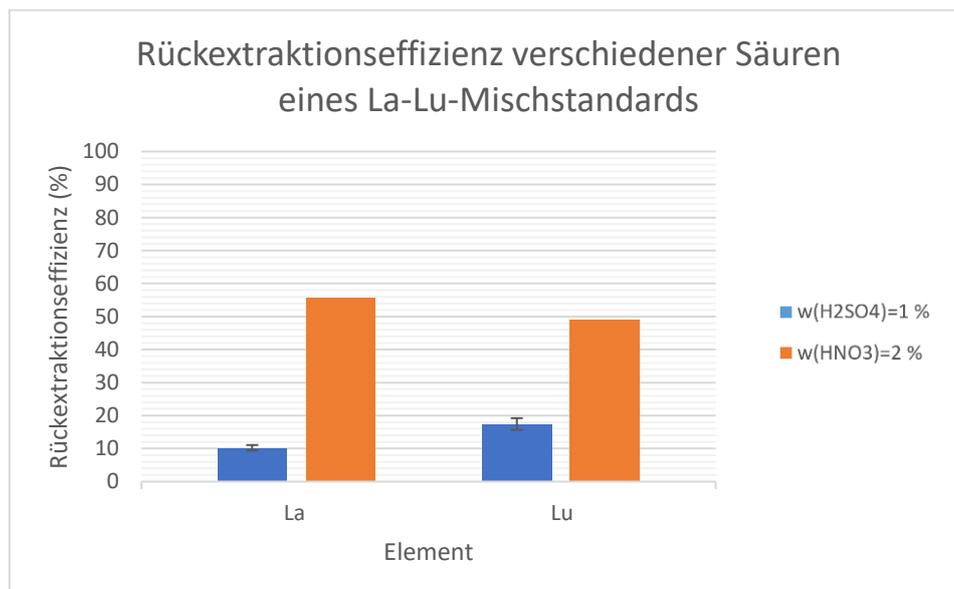


Abbildung 26, Rückextraktionseffizienzen von Einzelelementstandards mit Schwefelsäure (n=4) und Salpetersäure (n=1)

Das Leaching der Rückextraktion der jeweiligen Säuren des Mehrelementversuchs wird in Tabelle 28 gezeigt. Hier lässt sich erkennen, dass das Leaching der Schwefelsäure bei 0,03 ± 0 % und das der Salpetersäure bei 0,05 % liegt.

Element	Rückextraktionsmedium	t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
La	w(H ₂ SO ₄)=1 %	4	0,03	0
Lu	w(H ₂ SO ₄)=1 %			
La	w(HNO ₃)=2 %	4	0,05	-
Lu	w(HNO ₃)=2 %			

Tabelle 28, Leaching der Rückextraktion des Mehrelementversuchs mit Schwefelsäure (n=4) und Salpetersäure (n=1)

Graphisch wird das Leaching der bei der Rückextraktion des Lanthan – Lutetium Mischstandards verwendeten Säuren mit zugehöriger Standardabweichung in Abbildung 27 veranschaulicht.

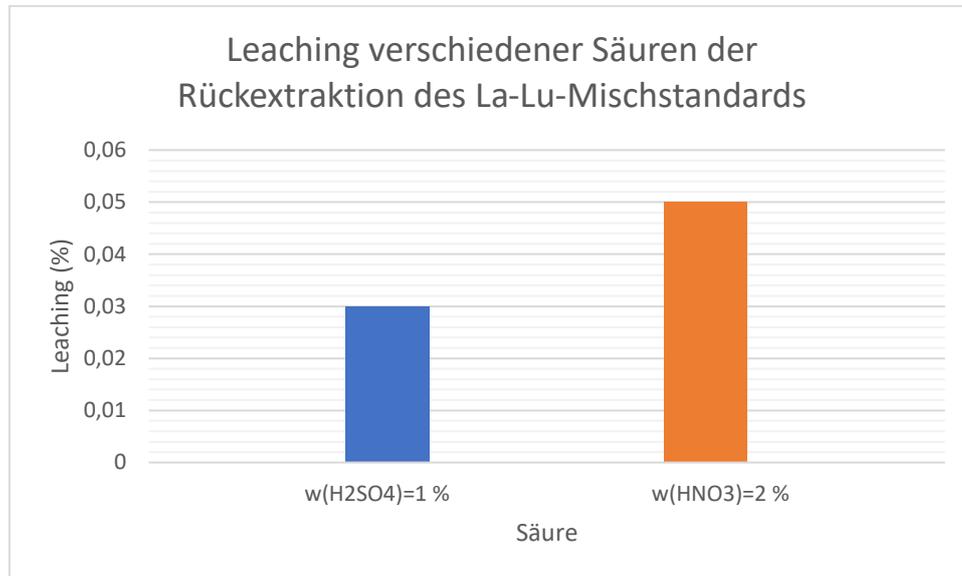


Abbildung 27, Leaching der Rückextraktion des Mehrelementversuchs mit Schwefelsäure (n=4) und Salpetersäure (n=1)

3.4.2.2 Holmium – Lutetium Rückextraktionseffizienz und Leaching

Die bei den Rückextraktionen erhaltenen Rückextraktionseffizienzen werden in Tabelle 29 gezeigt. In dieser kann erkannt werden, dass die Rückextraktionseffizienz der Salpetersäure deutlich über jener der Schwefelsäure liegt. Die Rückextraktion mittels Schwefelsäure wurde in Vierfachversuchen durchgeführt, die Rückextraktion mittels Salpetersäure in Einzelversuchen. Daher ist für die Versuche mit der Schwefelsäure ein STAW gegeben, für jene mit der Salpetersäure jedoch nicht.

Element	Rückextraktionsmedium	t (h)	Rückextraktionseffizienz (%)	STAW (%)
Ho	w(H ₂ SO ₄)=1 %	4	21,39	4,70
Lu	w(H ₂ SO ₄)=1 %		22,20	3,93
Ho	w(HNO ₃)=2 %	4	54,77	-
Lu	w(HNO ₃)=2 %		45,15	-

Tabelle 29, Rückextraktionseffizienzen von Einzelelementstandards mit Schwefelsäure (n=4) und Salpetersäure (n=1)

Graphisch werden die Rückextraktionseffizienzen der jeweiligen Metalle und Säuren in Abbildung 28 gezeigt.

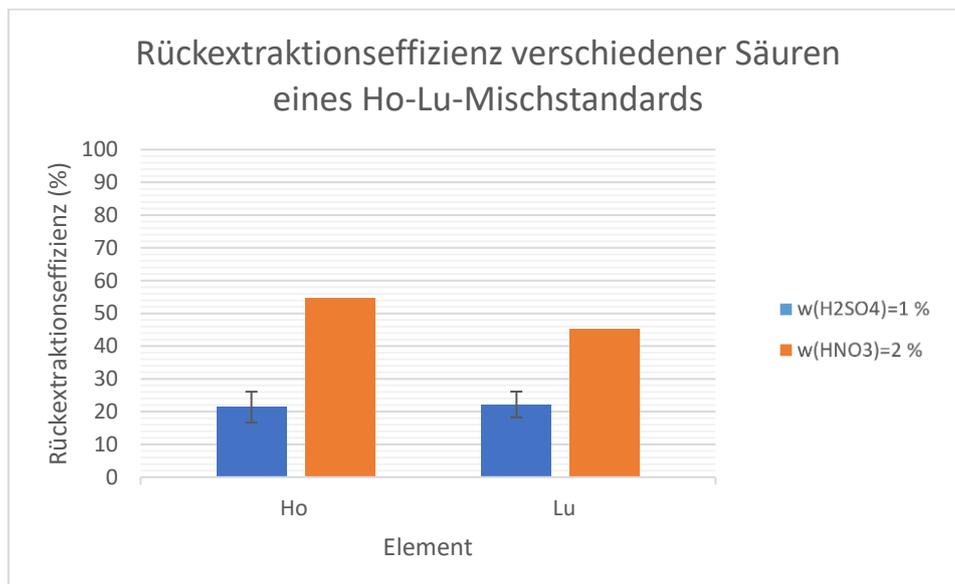


Abbildung 28, Rückextraktionseffizienzen von Einzelelementstandards mit Schwefelsäure (n=4) und Salpetersäure (n=1)

Das Leaching der Rückextraktion der jeweiligen Säuren des Mehrelementversuchs wird in Tabelle 30 gezeigt. Hier lässt sich erkennen, dass das Leaching der Schwefelsäure bei $0,03 \pm 0$ % und dass der Salpetersäure bei 0 % liegt.

Element	Rückextraktionsmedium	t (h)	Leaching (%)	STAW (%)
Ho	w(H ₂ SO ₄)=1 %	4	0,03	0
Lu	w(H ₂ SO ₄)=1 %			
Ho	w(HNO ₃)=2 %	4	0	-
Lu	w(HNO ₃)=2 %			

Tabelle 30, Leaching der Rückextraktion des Mehrelementversuchs mit Schwefelsäure (n=4) und Salpetersäure (n=1)

Da hier lediglich für die Schwefelsäure ein Leaching detektiert wurde, wird hier keine Grafik angeführt.

4 Diskussion

4.1 Einzelementversuche

4.1.1 Einzelementversuche Extraktionseffizienz, Stabilität und Leaching

Die ionische Flüssigkeit Trihexyltetradecylphosphonium 3-Hydroxy-2-naphthoat, abgekürzt [P₆₆₆₁₄] [HNA], konnte leicht synthetisiert werden und zeigte in den Extraktionsversuchen eine hohe Extraktionseffizienz für verschiedene Metalle. Dabei stieg die Extraktionseffizienz für die Lanthan-, Cer-, Neodym-, Holmium- und Lutetium – Versuchsreihen in den ersten vier Stunden stark an und flachte daraufhin ab. Die Steigerung der Extraktionseffizienz unterschied sich jedoch für die einzelnen Elemente stark. Für Lanthan stieg die Extraktionseffizienz der IL zwischen der ersten und der vierten Stunde etwa um den Faktor 2,5. Bei der Extraktion von Cer zeigte sich zwischen der ersten und der vierten Stunde der größte Anstieg, welcher etwa dem Faktor 8 entspricht. Bei der Neodym Extraktion hingegen wurde zwischen der ersten und der vierten Stunde ein Anstieg der Extraktionseffizienz um etwa den Faktor 3 gemessen. Für Holmium stieg die Extraktionseffizienz der IL zwischen der ersten und der vierten Stunde ebenfalls auf das circa 3-fache an. Ein Anstieg der Extraktionseffizienz der IL zwischen der ersten und der vierten Stunde um den Faktor 4 wurde für Lutetium gemessen. Nach 24-stündiger Extraktionsdauer zeigte die IL für Holmium die niedrigste Extraktionseffizienz, mit einer Unsicherheit von etwa 5%, mit einem Wert von etwa 57-67 %. Für Lanthan zeigte die IL mit 87-90 % eine hohe Extraktionseffizienz mit einer niedrigen Unsicherheit von etwa 1,5 %. Für Neodym mit einer Extraktionseffizienz der IL von etwa 82-97 % ergab sich ein hoher Wert, welcher jedoch eine große Unsicherheit von etwa 8% aufwies. Für Lutetium zeigte die IL eine der von Neodym ähnliche Extraktionseffizienz, von etwa 84-100 %, und Unsicherheit, von etwa 7 %, auf. Für Cer wurde die höchste Extraktionseffizienz 98-99 % der IL mit der niedrigsten Unsicherheit von etwa 1 % erzielt. Dementsprechend lässt sich im Rahmen der Unsicherheit sagen, dass die IL für Holmium die niedrigste Extraktionseffizienz und für Cer die höchste Extraktionseffizienz besitzt.

Theoretisch sollte die Extraktionseffizienz von der Ionengröße der Metallionen abhängen, beziehungsweise mit dieser in Zusammenhang stehen. Auffallend ist, dass die Ionengröße von Lanthan mit 103 pm der von Cer mit 102 pm sehr ähnlich ist (Größenunterschied <1%), sich die Extraktionseffizienzen für die beiden jedoch um etwa 10 % unterscheiden. Der Unterschied der Ionengröße von Neodym mit 98 pm und Cer beträgt 4%, jedoch lässt sich im Rahmen der Messunsicherheit hier keine quantitative Aussage treffen, ob die Extraktionseffizienz einen höheren oder niedrigeren Wert als bei Cer annimmt, da die maximale Extraktionseffizienz von Neodym bei etwa 97 % liegen könnte. Bemerkenswert ist jedoch, dass Holmium mit einer Ionengröße von 90 pm die niedrigste Extraktionseffizienz von allen Metallen aufwies, jedoch die noch kleineren Lutetium Ionen, welche eine Ionengröße von 86 pm besitzen, eine höhere Extraktionseffizienz als Holmium zeigten. Die

Extraktionseffizienz von Lutetium könnte im Rahmen der Messunsicherheit sogar nahezu 100% betragen. Dementsprechend lässt sich sagen, dass die ionische Flüssigkeit für die Extraktion von seltenen Erden geeignet ist, die Extraktionseffizienz jedoch vom Element abhängig ist.

Einen interessanten Trend zeigten auch die Stabilitäten der einzelnen Metalle in Lösung. Bei allen Elementen war diese binnen der ersten vier Stunden nahezu konstant. Ein nennenswerter Unterschied zwischen den Stabilitäten lässt sich, falls vorhanden, erst nach 24 Stunden Versuchsdauer messen. Bei der Lanthanversuchsreihe sank diese binnen besagten 24 Stunden um etwa 18 – 35 %, was den größten Stabilitätsverlust darstellt. Um etwa 2 – 15 % sank die Stabilität bei Cer. Die Stabilität der Neodymversuchsreihe änderte sich um etwa 4 – 17 %. Die Elemente, mit einer niedrigeren Ionengröße, zeigten hingegen niedrigere Stabilitätsverluste. Für Holmium lag die Stabilität im Rahmen der Messunsicherheit stets bei etwa 100%, wobei die Stabilitätswerte teilweise größer als 100 % waren, was auf einen Messfehler oder Kontamination der Probe hindeutet. Bei Lutetium, welches die kleinste Ionengröße aufweist, änderte sich die Stabilität um etwa 0 - 3 %. Ob sich aus diesen Daten ein Zusammenhang zwischen der Stabilität und der Größe der Ionen, bei einem pH-Wert von etwa 2,5, schließen lässt oder nicht müsste in Folgeexperimenten untersucht werden.

Beim Leaching zeigten alle Versuchsreihen kleine Werte, welche im Laufe der Extraktionsdauer zwar anstiegen, jedoch stets bei etwa 1 % blieben. Dabei zeigte die Lanthanversuchsreihe nach 24 Stunden einen Wert von etwa 0,6 %, die Cerveruchsreihe einen Wert von etwa 1%, die Neodymversuchsreihe einen Wert von etwa 1,2% die Holmiumversuchsreihe einen Wert von etwa 0,3 % und die Lutetiumversuchsreihe einen Wert von etwa 1,1 %. Anhand dieser Werte lässt sich erkennen, dass eine hohe Extraktionseffizienz mit einem gesteigerten Leaching einhergeht, denn Holmium zeigte die niedrigste Extraktionseffizienz und das niedrigste Leaching. Interessanterweise zeigte jedoch Cer, obwohl diese Versuchsreihe die höchste Extraktionseffizienz aufwies, nicht das größte Leaching. Anhand dieser Daten liegt die Vermutung nahe, dass es sich beim Extraktionsmechanismus um einen Ionenaustausch handelt, jedoch müssten Folgeexperimente durchgeführt werden, um dies zu überprüfen oder quantitativ zu bestätigen.

4.1.2 Einzelementversuche Rückextraktionseffizienz und Leaching

Im Punkte Rückextraktionseffizienz zeigten sich zwischen den einzelnen Elementen keine großen Unterschiede. Bei der Lanthan- und Holmiumversuchsreihe lag diese im Bereich von etwa 40 – 50 % und bei der Cer- und Lutetiumversuchsreihe zwischen etwa 35 – 45 %. Die Neodymversuchsreihe zeigte die größte Messunsicherheit woraus eine Rückextraktionseffizienz von etwa 30-60 % resultierte. Daraus folgt, dass der Rückextraktionsmechanismus vermutlich nicht elementspezifisch ist, sondern alle dreiwertig positiv geladenen Ionen, unabhängig von ihrer Größe, über denselben Mechanismus rückextrahiert werden.

Das bei der Rückextraktion auftretende Leaching war für alle Einzelementversuchsreihen nahezu ident und betrug in etwa 0,05 - 0,15 %.

4.2 Mehrelementversuche

4.2.1 Mehrelementversuche Extraktionseffizienz, Stabilität und Leaching

Das Ziel der Mehrelementversuche bestand darin, eine Trennung der in der Lösung vorliegenden Metalle zu erreichen. Dabei zeigten die verschiedenen Versuchsreihen, Lanthan-Lutetium, Lanthan-Neodym, Cer-Lutetium und Cer-Neodym ähnliche Ergebnisse. Bei den Lanthan-Lutetium, Lanthan-Neodym und Cer-Neodym Versuchsreihen lag die Extraktionseffizienz beider Elemente über 95 %. Die Cer-Lutetium Versuchsreihe zeigte für Cer eine Extraktionseffizienz von über 98 %, für Lutetium eine Extraktionseffizienz von größer 90 %. Die Holmium-Lutetium Versuchsreihe zeigte hier ein deutlich anderes Bild, denn bei dieser lag die Extraktionseffizienz beider Elemente mit einem Wert von 25 – 55 % zwar deutlich niedriger, jedoch liegt der Mittelwert der Extraktionseffizienz für beide Elemente, mit einem Unterschied von etwa 3 %, nahe beieinander. Zu beachten ist hier jedoch, dass die Extraktionsdauer bei den Lanthan-Lutetium, Lanthan-Neodym, Cer-Lutetium und Cer-Neodym 24 Stunden betrug und für die Holmium-Lutetium Versuchsreihe nur zwei Stunden. Da die Extraktionseffizienz nach zwei Stunden für beide Elemente ähnliche Werte zeigte, ist davon auszugehen, dass sich auch nach 24 Stunden keine Trennung erreichen lässt. Hervorzuheben ist jedoch, dass bei den Mehrelementversuchen, welche einer 24-stündigen Extraktion unterzogen wurden, gleich große, oder sogar höhere, Extraktionseffizienzen gemessen wurden als bei den Einzelementversuchen der jeweiligen Elemente. Lanthan zeigte nach 24 Stunden in den Mehrelementversuchen eine um etwa 10 % größer Extraktionseffizienz als in den Einzelementversuchen. Bei Cer, Neodym und Lutetium weist die Extraktionseffizienz im Mehrelementversuch einen etwa gleich großen Wert auf wie bei den Einzelementversuchen. Bemerkenswert ist jedoch vor allem die Holmium-Lutetium Versuchsreihe, denn bei dieser zweistündigen Extraktion wurden Werte erhalten, welche sich von den Einzelementversuchen stark unterschieden. Im Einzelementversuch zeigte Holmium mit einer Extraktionseffizienz von etwa 22 – 50 %, nach zwei Stunden, ähnliche Werte wie im Mehrelementversuch, jedoch zeigte Lutetium im Einzelementversuch, nach zwei Stunden, eine deutlich höhere Extraktionseffizienz, mit 79 - 90 %, als im Mehrelementversuch. Daraus lässt sich schließen, dass eine Trennung dieser Metalle mit dieser ionischen Flüssigkeit nicht möglich ist und sich die Extraktionseffizienz aus den Einzelementversuchen nicht direkt auf die Mehrelementversuche adaptieren lässt. Weiters lässt sich aus der Holmium – Lutetium Versuchsreihe schließen, dass es scheinbar keinen Unterschied in der Kinetik der Extraktion der einzelnen Metallionen gibt, wenn diese gemeinsam in der Lösung vorliegen. Weshalb die Extraktionseffizienz in den Mehrelementversuchen höhere Werte annimmt als in den Einzelementversuchen müsste in Folgeversuchen ermittelt werden.

Die Stabilitäten der Elemente der Versuchsreihen zeigten für Lanthan-Lutetium, Cer-Lutetium und Cer-Neodym, im Rahmen der Messunsicherheit dieselben Werte wie bei den Einzelementversuchen. Die Stabilität von Neodym der Lanthan-Neodym Messreihe unterschied sich jedoch signifikant von der Stabilität des Einzelementversuchs. Im Einzelementversuch betrug die Stabilität von Neodym nach 24 Stunden etwa 78 – 87 %, in der Kombination mit Lanthan sank sie jedoch auf etwa 38 %. Die Stabilität von Lanthan sank ebenfalls in der Kombination auf einen Wert von etwa 59 – 65 %, wobei 65 % gerade der minimalen Stabilität aus dem Einzelementversuch entsprechen würde. Die Stabilität von Lanthan im Einzelementversuch betrug 65 – 81 %. Die Stabilitäten der Holmium – Lutetium Versuchsreihe entsprechen in etwa der, der Einzelementversuche, wobei diese für die Einzelementversuchsreihe von Holmium, bei zweistündiger Extraktion, Werte über 100% annahm. Um herauszufinden, weshalb die Stabilität von Neodym im Mehrelementversuch so klein ist im Vergleich zum Einzelementversuch müssten Folgeexperimente durchgeführt werden.

Das Leaching der Mehrelementversuchsreihen, Lanthan – Lutetium, Lanthan – Neodym, Cer – Lutetium und Cer – Neodym, über einen Zeitraum von 24 Stunden, zeigte für alle Versuchsreihen ähnliche Werte und liegt im Bereich von 0,68 – 0,97 %, wobei die Cer – Lutetium Versuchsreihe mit einem Wert von 0,93 – 0,97 % das höchste Leaching zeigte. Da bei allen Versuchsreihen eine sehr hohe Extraktionseffizienz beider Elemente ermittelt wurde, lässt sich kein Zusammenhang zwischen den einzelnen Leachingwerten und der Extraktionseffizienz feststellen. Hervorzuheben ist jedoch, dass bei der Holmium – Lutetium Versuchsreihe, bei welcher der Extraktionsversuch nur 2 Stunden gedauert hat, das Leaching kleiner Werte annimmt. Bei dieser Versuchsreihe beträgt das Leaching in etwa 0,57 – 0,75 %. Die Extraktionseffizienz beider Elemente beträgt nach 2 Stunden 25 – 55 %, was deutlich niedriger ist als bei den anderen Mehrelementversuchen. Daher stellt sich die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen Leaching und Extraktionseffizienz besteht, denn die Extraktionseffizienz nach 2 Stunden unterscheidet sich stark von der der 24 Stundenversuche, das Leaching jedoch nicht. Ob also ein Zusammenhang zwischen dem Leaching und dem Extraktionsmechanismus, abzuleiten ist muss in Folgeexperimenten untersucht werden.

4.2.2 Mehrelementversuche Rückextraktionseffizienz und Leaching

Bei den Rückextraktionen wurden für die verschiedenen Versuchsreihen sich stark unterscheidende Werte erhalten, wobei bei allen Versuchsreihen, außer der Holmium – Lutetium Versuchsreihe, für zwei Stunden rückextrahiert wurde. Bei der Lanthan – Lutetium und Lanthan – Neodym Versuchsreihe wurden sehr hohe Rückextraktionseffizienzen erhalten, welche in etwa doppelt so groß sind wie bei den anderen Rückextraktionsversuchen. Bei der Lanthan – Lutetium Versuchsreihe wurde für Lanthan eine Rückextraktionseffizienz von etwa 93 – 98 % und für Lutetium eine Rückextraktionseffizienz von etwa 71 – 75 % erhalten. Bei der Lanthan – Neodym Versuchsreihe wurde für Lanthan eine

Rückextraktionseffizienz von etwa 86 – 96 % und für Neodym eine Rückextraktionseffizienz von etwa 77 – 87 % erhalten. Bei den Versuchsreihen Cer – Lutetium, Cer – Neodym und Holmium – Lutetium wurden bemerkenswert geringere Rückextraktionseffizienzen erhalten. Bei der Cer – Lutetium Versuchsreihe wurde für Cer eine Rückextraktionseffizienz von etwa 51 – 68 % und für Lutetium eine Rückextraktionseffizienz von etwa 46 – 58 % erhalten. Bei der Cer – Neodym Versuchsreihe wurde für Cer eine Rückextraktionseffizienz von etwa 39 – 47 % und für Neodym eine Rückextraktionseffizienz von etwa 37 – 44 % erhalten. Die Holmium – Lutetium Versuchsreihe wurde für 4 h Rückextrahiert wobei hier auch mit verschiedenen Säuren rückextrahiert wurde. Die Rückextraktion mit $w(\text{HNO}_3)=2\%$ zeigte eine in etwa doppelt so große Rückextraktionseffizienz wie die alternativ verwendete $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\%$ und liegt für Holmium bei etwa 55 % und für Lutetium bei etwa 45 %. Da die Rückextraktionseffizienzen der Mehrelementversuche, welche Lanthan enthielten, wesentlich größer sind als die der Versuchsreihen ohne Lanthan wirkt sich die Anwesenheit von Lanthan scheinbar positiv auf die Rückextraktionseffizienz der in der IL vorhandenen Elemente aus. Interessanterweise ist die Rückextraktionseffizienz der Mehrelementversuche, welche Lanthan enthalten für beide, in der IL vorhandenen, Metalle wesentlich größer als die Rückextraktionseffizienz der Lanthan, Lutetium und Holmium Einzelementversuche. Ob sich Lanthan tatsächlich positiv auf die Rückextraktionseffizienz von Mehrelementversuchen auswirkt, sollte in Folgeexperimenten untersucht werden.

Das Leaching bei den Mehrelementrückextraktionsversuchen ist aufgrund der kurzen Rückextraktionsdauer sehr niedrig. Für die zweistündige Rückextraktionsdauer der Lanthan – Lutetium, Lanthan – Neodym, Cer – Lutetium und Cer – Neodym wurde ein Leaching von etwa 0,07 – 0,15 % erhalten. Für die vierstündige Rückextraktion der Holmium – Lutetium Versuchsreihe wurde ein dermaßen niedriges Leaching erhalten, dass es sich unter dem Detektionslimit befand.

Die bei dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse passen zur Arbeit von *Primissern*, in welcher die Extraktionseffizienzen der IL für Neodym- und Holmium-Feedlösungen, und in dieser Arbeit nicht weiter untersuchte Metalle, ermittelt wurden. Bei diesen wurde zwar bei einem pH-Wert von 8 gearbeitet, jedoch wurde bei der Neodym-Extraktion fast dieselbe Extraktionseffizienz erhalten (etwa 5 % Unterschied). Bei Holmium liegt der Unterschied jedoch bei etwa 20 %. [22] Weitere Arbeiten von Pirkwieser et al. zeigten ebenfalls dass die ionische Flüssigkeit zur Extraktion verschiedener Metalle geeignet ist. Jedoch wurde bei dieser Arbeit ebenfalls bei einem anderen pH-Wert und mit anderen Metall-Feedlösungen gearbeitet. [18] [23] In den Arbeiten von *Pirkwieser et al.* und *Primisser* wurden ebenfalls ähnliche Leaching-Werte von etwa (0 – 1) % erhalten, was darauf hindeutet, dass das Leaching der IL für alle Metalle niedrige Werte annimmt. Die Rückextraktionseffizienz von $[\text{P}_{66614}]$ [HNA] wurde scheinbar in keinen weiteren Arbeiten untersucht. Jedoch wurden bei den Arbeiten von

Primisser und *Pirkwieser et al.* alle Extraktionsversuche mit niedrig konzentrierter Salpetersäure durchgeführt. [18], [22], [23]

4.3 Sättigungskurve

Die Sättigungskurve soll Aussage darüber geben, welche Masse an Metallionen von einer bestimmten Masse der ionischen Flüssigkeit aufgenommen werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ermittelt, dass die ionische Flüssigkeit Trihexyltetradecylphosphonium 3-Hydroxy-2-napthoat etwa (0,006 - 0,007) mg Lanthan pro mg ionischer Flüssigkeit aufnehmen kann.

4.4 Unterschiedliche Säuren als Rückextraktionsmedium

4.4.1 Einzelementversuche Rückextraktionseffizienz und Leaching

Bei dem Einsatz von verschiedenen Säuren ($w(\text{HCl})=2\%$, $w(\text{HNO}_3)=2\%$ und $w(\text{HNO}_3)=38\%$) wurden sich teilweise stark unterscheidende Werte erhalten. Die höchste Rückextraktionseffizienz zeigte die $w(\text{HNO}_3)=38\%$. Mit etwa 73% wurde hier für Lutetium der niedrigste Wert und für Holmium, mit etwa 88%, der zweitniedrigste Wert erhalten. Lanthan, Cer und Neodym wiesen einen Wert von etwa 100% auf. Mit der $w(\text{HNO}_3)=2\%$ wurde für Lanthan mit etwa 73% die höchste Rückextraktionseffizienz erhalten und für Neodym mit etwa 33% die Niedrigste. Die Rückextraktionseffizienz der Salzsäure zeigte für Lanthan, Cer und Neodym eine niedrigerer Rückextraktionseffizienz als die Salpetersäure. Bei Lanthan lag die Rückextraktionseffizienz der Salpetersäure um etwa 8% über der der Salzsäure. Bei Cer lag sie um etwa 16% höher und bei Neodym etwa 15%. Beim Lutetiumversuch zeigte die Salzsäure eine etwa gleichgroße Rückextraktionseffizienz wie die Salpetersäure, mit einem Unterschied von unter 1%. Bei der Holmiumversuchsreihe hingegen zeigte die Salzsäure eine um etwa 11% höhere Rückextraktionseffizienz als die Salpetersäure. Da bei allen Versuchen, außer der Holmiumversuchsreihe, die Rückextraktionseffizienz der Salpetersäure größer oder etwa gleich der Rückextraktionseffizienz der Salzsäure war, stellt Salpetersäure das besser geeignete Rückextraktionsmedium dar.

Das Leaching der Einzelementversuche wies für alle Versuche niedrige Werte, welche zwischen 0,02 – 0,04% liegen, auf. Dementsprechend lässt sich hier kein Zusammenhang zwischen Rückextraktionseffizienz und Leaching feststellen.

4.4.2 Mehrelementversuche Rückextraktionseffizienz und Leaching

Bei den Mehrelementversuchen wurde mit $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=1\%$ und $w(\text{HNO}_3)=2\%$ rückextrahiert. Dabei zeigte sich sowohl beim Lanthan-Lutetium-Mischstandard als auch beim Holmium-Lutetium-Mischstandard, dass die Rückextraktion mit Salpetersäure zu einer höheren Rückextraktionseffizienz führt als wie, wenn diese mit Schwefelsäure durchgeführt wird. Bei Lanthan zeigte die Rückextraktion mit Salpetersäure eine um etwa 45% höhere Rückextraktionseffizienz als mit Schwefelsäure. Bei Lutetium lag die Rückextraktionseffizienz der Salpetersäure um etwa 31% höher. Beim Holmium-Lutetium-Mischstandard lag die Rückextraktionseffizienz von Holmium mit Salpetersäure um etwa 29 – 39% höher als die der Schwefelsäure. Die Rückextraktionseffizienz von Lutetium lag um etwa 19 – 27% höher als die der Schwefelsäure. Daraus lässt sich schließen, dass Schwefelsäure nicht zur Rückextraktion geeignet ist.

Sowohl der Lanthan-Lutetium-Mischstandard als auch der Holmium-Lutetium-Mischstandard zeigten ein niedriges Leaching, welches kleiner als 0,1% ist. Beim Lanthan-Lutetium-Mischstandard lag dieses

für Salpetersäure um etwa 0,02 % über dem der Schwefelsäure, beim Holmium-Lutetium-Mischstandard zeigte jedoch die Schwefelsäure ein um etwa 0,03 % größeres Leaching. Dementsprechend lässt sich hier kein Zusammenhang zwischen den Säuren, beziehungsweise der Extraktionseffizienz, und dem Leaching erkennen.

5 Zusammenfassung

Seltene Erden spielen im modernen Leben für verschiedenste Anwendungszwecke eine entscheidende Rolle. Da in den Anwendungen jedoch meist nur, auf das Gesamtgewicht bezogen, geringe Mengen verbaut werden und sie aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Eigenschaften schwer zu trennen sind, werden diese nur selten recycelt. Dementsprechend gibt es großes wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse daran neue Trenn- und daraus folgende Recyclingverfahren zu entwickeln. Hier stellen ionische Flüssigkeiten eine neue Möglichkeit dar, um diese Probleme zu lösen. Daher wurde in dieser Arbeit versucht mit der ionischen Flüssigkeit Trihexyltetradecylphosphonium-3-Hydroxy-2-napthoat, abgekürzt [P₆₆₆₁₄] [HNA], verschiedene seltenen Erden, bei pH 2,5 aus wässriger Lösung zu extrahieren und zu trennen. Dafür wurde mit Lanthan, Cer, Neodym, Holmium und Lutetium gearbeitet. Diese Metalle wurden ausgesucht, da Lanthan von den seltenen Erden die kleinste Ordnungszahl aufweist und Lutetium von den Lanthanoiden die Größte. Die anderen Metalle wurden frei zwischen diesen beiden Elementen gewählt. Bei der Arbeit selbst wurde mittels TXRF ermittelt, welche Menge an Metall aus der wässrigen Lösung, in einer bestimmten Zeitspanne, extrahiert werden kann und wie groß das Leaching, welches mittels TOC-Analyzer bestimmt wurde, nach dieser Zeitspanne ist. Erst wurde mit Einzelelementstandards gearbeitet und anschließend mit Mehrelementstandards, wobei hier zwei verschiedene Metalle verwendet wurden. Ziel war es, dass eine Trennung der Metalle der Mehrelementstandards erreicht wird, indem sich ein Element in der ionischen Flüssigkeit anreichert und das andere weitgehend in der wässrigen Phase verweilt. Anschließend wurde versucht, die extrahierte Menge an Metall rückzuextrahieren, denn so könnte die ionische Flüssigkeit mehr als einmal verwendet werden und die Metalle wieder technisch genutzt werden. Weiters sollte das Maximum der extrahierbaren Menge an Metall, anhand einer Sättigungskurve, ermittelt werden. Bei den Einzelelementversuchen wurde festgestellt, dass sich Lanthan, Cer, Neodym und Lutetium zu etwa 90 % aus der wässrigen Lösung extrahieren lassen, Holmium jedoch lediglich zu etwa 60 %. Anhand dieser Werte wurden anschließend Mehrelementstandards erstellt, bei welchen es zu einer Trennung der Metalle kommen sollte. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine Trennung nicht möglich ist, da keines der beiden Metalle bevorzugt extrahiert wird und in der Mischung beide Metalle eine etwa gleich hohe Extraktionseffizienz aufweisen. Dementsprechend muss für die Trennung eine andere ionische Flüssigkeit synthetisiert und getestet werden. Weiters zeichnet sich die ionische Flüssigkeit durch ein niedriges Leaching aus, wobei hier nicht ermittelt werden konnte, ob ein Zusammenhang zwischen Leaching und der Extraktionseffizienz besteht. Dies müsste in Folgeexperimenten untersucht werden. Bei der Rückextraktion zeigten die Mehrelementversuche, bei welchen eines der beiden Elemente Lanthan darstellte, eine höhere Rückextraktionseffizienz als in den Einzelelementversuchen. Bei den anderen Mehrelementversuchen war die Rückextraktionseffizienz in etwa so hoch wie bei den

Einzelementversuchen, jedoch war diese für beide Elemente stets etwa gleich groß, wodurch auch hier keine Trennung erreicht werden konnte. Weiters zeigte von allen verwendeten Säure Salpetersäure die höchste Rückextraktionseffizienz. Das Leaching war auch bei diesen Versuchen niedrig. Abschließend wurde mittels Lanthan eine Sättigungskurve ermittelt, bei welcher sich feststellen ließ, dass die ionische Flüssigkeit etwa 3-4x so große Mengen an Metall extrahieren kann wie bei dieser Arbeit, in Form von 20 ml Feedlösungen mit einem Massengehalt von 10 mg/L, verwendet wurde. Dementsprechend wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass diese ionische Flüssigkeit zwar für die Extraktion von seltenen Erden aus wässrigen Lösungen geeignet ist, eine Trennung dieser jedoch nicht erreicht werden kann.

6 Abstract

Rare earths play a crucial role in modern life for a wide variety of applications. However, since applications usually involve only small quantities in terms of total weight and they are difficult to separate due to their similar chemical properties, they are rarely recycled. Accordingly, there is great scientific and economic interest in developing new separation and subsequent recycling processes. Here, ionic liquids represent a new possibility to solve these problems. Therefore, in this work, the ionic liquid trihexyltetradecylphosphonium 3-hydroxy-2-napthoate, abbreviated [P66614] [HNA], was used to extract and separate various rare earths from aqueous solution at pH 2.5. Lanthanum, cerium, neodymium, holmium, and lutetium were used for this purpose. These metals were chosen because lanthanum has the smallest atomic number of the rare earths and lutetium has the largest of the lanthanides. The other metals were freely chosen between these two elements. In the work itself, TXRF was used to determine the amount of metal that can be extracted from the aqueous solution, in a given period of time, and the amount of leaching, which was determined by TOC analyzer, after that period of time. First, single-element standards were used and then multi-element standards, with two different metals being used here. The goal was to achieve a separation of the metals of the multi-element standards by allowing one element to accumulate in the ionic liquid and the other to remain largely in the aqueous phase. Subsequently, an attempt was made to re-extract the extracted amount of metal, because this would allow the ionic liquid to be used more than once and the metals to be used again for technical purposes. Furthermore, the maximum of the extractable amount of metal, based on a saturation curve, was to be determined. In the single-element experiments, it was found that lanthanum, cerium, neodymium and lutetium could be extracted from the aqueous solution at a rate of about 90%, but holmium at only about 60%. On the basis of these values, multi-element standards were then prepared in which the metals were to be separated. It was found that separation is not possible, since neither of the two metals is preferentially extracted and, in the mixture, both metals have about the same extraction efficiency. Accordingly, a different ionic liquid has to be synthesized and tested for the separation. Furthermore, the ionic liquid is characterized by low leaching, although it could not be determined here whether there is a correlation between leaching and extraction efficiency. This would have to be investigated in follow-up experiments. In the back extraction, the multi-element experiments, in which one of the two elements represented lanthanum, showed a higher back extraction efficiency than in the single element experiments. In the other multi-element experiments, the re-extraction efficiency was about as high as in the single-element experiments, but it was always about the same for both elements, so that no separation could be achieved here either. Furthermore, of all the acids used, nitric acid showed the highest back extraction efficiency. Leaching was also low in these experiments. Finally, a saturation curve was determined using lanthanum, which showed that the ionic liquid can extract about 3-4x the amount of metal used

in this work, in the form of 20 ml standards containing 10 mg/L by mass. Accordingly, it was shown in this work that although this ionic liquid is suitable for the extraction of rare earths from aqueous solutions, separation of them cannot be achieved.

7 Quellenverzeichnis

- [1] A. P. M. Tavares, O. Rodríguez, und E. A. Macedo, *New Generations of Ionic Liquids Applied to Enzymatic Biocatalysis*. IntechOpen, 2013. doi: 10.5772/51897.
- [2] Ehsan Kianfar und Sajjad Mafi, „Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis“, *Fine Chem. Eng.*, S. 22–31, Dez. 2020, doi: 10.37256/fce.212021693.
- [3] F. Heym, *Dampfdruck und thermische Zersetzung reiner und geträgerter ionischer Flüssigkeiten*. 2013.
- [4] R. D. Rogers und K. R. Seddon, „Ionic Liquids--Solvents of the Future?“, *Science*, Bd. 302, Nr. 5646, S. 792–793, Okt. 2003, doi: 10.1126/science.1090313.
- [5] T. Welton, „Ionic liquids: a brief history“, *Biophys. Rev.*, Bd. 10, Nr. 3, S. 691–706, Juni 2018, doi: 10.1007/s12551-018-0419-2.
- [6] A. Benedetto, „Room-temperature ionic liquids meet bio-membranes: the state-of-the-art“, *Biophys. Rev.*, Bd. 9, Nr. 4, S. 309–320, Aug. 2017, doi: 10.1007/s12551-017-0279-1.
- [7] A. Nusaibah Masri, A. Mutalib MI, und J. M. Leveque, „A Review on Dicationic Ionic Liquids: Classification and Application“, *Ind. Eng. Manag.*, Bd. 05, Nr. 04, 2016, doi: 10.4172/2169-0316.1000197.
- [8] „Task-specific ionic liquids: Applications in sample preparation and the chemistry behind their selectivity | Elsevier Enhanced Reader“. <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S2772582022000018?token=2039982072B86F47C818EB22B7FD191ACADB78A294E11C1D4C3D4B08BE194E093EA6AA6CBB8C2037AEE65E56E912C43A&originRegion=eu-west-1&originCreation=20220504110340> (zugegriffen 4. Mai 2022).
- [9] „Task Specific Ionic Liquid - an overview | ScienceDirect Topics“. <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/task-specific-ionic-liquid> (zugegriffen 4. Mai 2022).
- [10] „Basics of Green Chemistry“, 12. Februar 2013. <https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry> (zugegriffen 9. Mai 2022).
- [11] S. Mallakpour und M. Dinari, „Ionic Liquids As Green Solvents: Progress and Prospects“, in *Green Solvents I: Properties and Applications of Ionic Liquids*, Bd. 856, 2012, S. 1–32. doi: 10.1007/978-94-007-2891-2_1.
- [12] P. D. Ola und M. Matsumoto, *Metal Extraction with Ionic Liquids-Based Aqueous Two-Phase System*. IntechOpen, 2018. doi: 10.5772/intechopen.77286.
- [13] C. H. C. Janssen, N. A. Macías-Ruvalcaba, M. Aguilar-Martínez, und M. N. Kobrak, „Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application“, *Int. Rev. Phys. Chem.*, Bd. 34, Nr. 4, S. 591–622, Okt. 2015, doi: 10.1080/0144235X.2015.1088217.
- [14] Wissenschaftliche Dienste, „Seltene Erden als wichtige Ressource“, Deutscher Bundestag, Feb. 2022.
- [15] H. Sicius, *Seltenerdmetalle: Lanthanoide und dritte Nebengruppe*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2015. doi: 10.1007/978-3-658-09840-7.
- [16] „Seltene Erden | Institut für Seltene Erden und Metalle“, *Institut für Seltene Erden und strategische Metalle e.V.* <https://institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/seltene-erden/> (zugegriffen 28. Mai 2022).
- [17] „Mineralienatlas - Fossilienatlas“. <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&mineral=Loparit> (zugegriffen 24. Mai 2022).
- [18] P. Pirkwieser, J. A. López-López, W. Kandioller, B. K. Keppler, C. Moreno, und F. Jirsa, „Novel 3-Hydroxy-2-Naphthoate-Based Task-Specific Ionic Liquids for an Efficient Extraction of Heavy Metals“, *Front. Chem.*, Bd. 6, S. 172, Mai 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00172.
- [19] P. Brouwer, *Theory of XEF: getting acquainted with the principles*. Almelo: PANalytical BV, 2003.
- [20] „Wie funktioniert TXRF?“ <https://www.bruker.com/de/landingpages/bna/how-does-TXRF-work.html> (zugegriffen 8. Juni 2022).
- [21] „Shimadzu Total Organic Carbon Analyzer (TOC-VCPH) and Shimadzu ASI-V Autosampler Application Handbook“, *Climate Impacts Research Centre*. <https://www.arcticcirc.net/platform->

instruments/2018/1/15/shimadzu-total-organic-carbon-analyzer-toc-vcph (zugegriffen 13. Juni 2022).

[22] S. Primisser, „Ionische Flüssigkeiten aus Hydroxynaphtalincarbonsäure zur Extraktion Seltener Erden aus wässrigen Lösungen“. <https://phaidra.univie.ac.at/open/o:1363481> (zugegriffen 29. August 2022).

[23] P. Pirkwieser *u. a.*, „Heavy Metal Extraction under Environmentally Relevant Conditions Using 3-Hydroxy-2-Naphthoate- Based Ionic Liquids: Extraction Capabilities vs. Acute Algal Toxicity“, *Appl. Sci.*, Bd. 10, Nr. 9, Art. Nr. 9, Jan. 2020, doi: 10.3390/app10093157.