



universität
wien

DIPLOMARBEIT / DIPLOMA THESIS

Titel der Diplomarbeit / Title of the Diploma Thesis

„Ionische Flüssigkeiten aus Hydroxy-
naphthalincarbonsäure zur Extraktion Seltener Erden aus
wässrigen Lösungen“

verfasst von / submitted by

Stefanie Maria Primisser

angestrebter akademischer Grad / in partial fulfilment of the requirements for the degree of
Magistra der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat)

Wien, 2020 / Vienna, 2020

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

A 190 423 445

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

Lehramt UF Chemie, UF Biologie & Umweltkunde

Betreut von / Supervisor:

Mag. Dr. Franz Jirsa, Privatdoz.

Danksagung

Folgende Zeilen möchte ich nutzen, um mich bei all denjenigen zu bedanken die mich während dieser Arbeit unterstützt haben und maßgeblich daran beteiligt sind, dass diese in ihrer jetzigen Form vorliegt.

Ein herzlicher Dank gebührt meinen Betreuer Priv. Doz. Mag. Dr. Franz Jirsa, für die tolle Betreuung und das sehr spannende Thema. Ich habe mich stets gut aufgehoben gefühlt und immer ein offenes Ohr für meine Fragen bekommen, vielen Dank dafür.

Ein großer Dank geht auch an Phillip Pirkwieser für die Unterstützung während der Arbeit im Labor und welcher stets für meine Fragen offen war.

Vielen Dank auch an Christoph Plessl und Sonja Zwander für die gute Zusammenarbeit und den ein oder anderen Kaffee Plausch.

Ein weiterer Dank geht an meinen Freund Matthias und meine Freunde Anne, Anna und Evi welche mir während des Studiums und der Diplomarbeit stets zur Seite standen.

Zu guter Letzt noch einen großen Dank an meine Eltern, welche mir dieses Studium ermöglichten und mich stets unterstützten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
1.1	Ionische Flüssigkeiten.....	5
1.1.1	Klassifizierung von ILss: RTILs und TSILs.....	6
1.1.2	Toxikologie und Umweltverträglichkeit.....	7
1.1.3	ILs als Extraktionsmittel für Metalle und deren Mechanismen.....	7
1.2	Seltene Erden.....	8
1.2.1	Praseodym.....	9
1.2.2	Neodym.....	9
1.2.3	Europium.....	10
1.2.4	Holmium.....	10
1.2.5	Ytterbium.....	11
1.2.6	Abbau Seltener Erdmetalle und daraus resultierende Umweltprobleme am Beispiel der Lagerstätte Bayan Obo.....	12
1.3	Ziele der Arbeit.....	13
2	Material und Methoden.....	14
2.1	Proben und Probenvorbereitung.....	14
2.2	Synthese der [HNA]-basierenden ILs.....	16
2.3	Extraktionsversuche.....	16
2.3.1	Durchführung der Extraktionsversuche und pH-Wert Bestimmung.....	16
2.3.2	Theoretische Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse und TXRF.....	17
2.3.3	Probenvorbereitung TXRF.....	18
2.3.4	Berechnung der Extraktionseffizienz.....	18
2.4	Totaler- und gelöster organischer Kohlenstoff.....	19
2.4.1	Theoretische Grundlagen.....	19
2.4.2	Durchführung der Leaching Bestimmung.....	19
2.4.3	Berechnung des Leachings.....	19
3	Ergebnisse.....	21
3.1	24h Stunden Extraktion.....	21
3.1.1	Aliquat 336.....	21
3.1.2	[A336][MBTA].....	23
3.1.3	[P ₁₈₈₈][BnSAC].....	26
3.1.4	[N ₁₈₈₈][HNA].....	28
3.1.5	[P ₁₈₈₈][HNA].....	31
3.1.6	[P ₆₆₆₁₄][HNA].....	33
3.2	Zeitabhängige Extraktion.....	36
3.2.1	Praseodym.....	36

3.2.2	Neodym.....	41
3.2.3	Europium.....	43
3.2.4	Holmium.....	48
3.2.5	Ytterbium	53
4	Diskussion.....	56
4.1	Die Extraktionseffizienz	56
4.1.1	Die Extraktionseffizienz verschiedener ILS in 24 h - Versuchen	56
4.1.2	Die Extraktionseffizienz [HNA]-basierter ILs in Stunden-Versuchen	57
4.2	Das Leaching.....	59
4.2.1	Das Leaching verschiedener ILS in 24 h - Versuchen	59
4.2.2	Das Leaching [HNA]-basierter ILs in Stunden-Versuchen	60
4.3	Der Einfluss des pH-Werts und der Einfluss der ILs auf den pH-Wert.....	61
5	Zusammenfassung	62
6	Abstract	64
7	Literaturverzeichnis.....	65
8	Abbildungsverzeichnis.....	69
9	Tabellenverzeichnis.....	71

1 Einleitung

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (= ILs) bestehen gänzlich aus Ionen und sind um und unter 100°C flüssig, bedingt dadurch, dass kein starres Kristallgitter ausgebildet werden kann (Rogers et al., 2003). Damit grenzen sie sich zum einen von den Salzschnmelzen ab, welche einen vielfach höheren Schmelzpunkt aufweisen und zum anderen von ionischen Lösungen, welche Ionen gelöst in Flüssigkeiten wie z.B. Wasser umfassen (Rogers et al., 2003). Außerdem weisen sie eine Reihe an Eigenschaften auf, welche einen weiten Einsatzbereich erlauben wie einen sehr niedrigen Dampfdruck, sie sind nicht entflammbar, haben einen großen Elektrochemischen Bereich, eine gute Wärmekapazität und zusätzlich eine große Bandbreite bezüglich Löslichkeit, Mischbarkeit und Viskosität. Dies ist vor allem deshalb möglich, denn je nach Ionen Zusammensetzung ändern sich die Physikochemischen Eigenschaften (Coleman et al., 2010; Blundell et al., 2014; Kurnia et al., 2015), was zum einen Vorteile mit sich zieht, dass dadurch laut Schätzungen mehr als 1 Mio. Kombinationsmöglichkeiten für ILs und 10^{18} Möglichkeiten für tertiäre Mischungen bestehen würden (Rogers et al., 2003; Mudring et al., 2010; Dong et al., 2017). Der Nachteil ist hierbei, dass jede neu hergestellte ILs auf ihre Eigenschaften getestet werden muss. Durch die Vielzahl an Eigenschaften finden die ILs ein sehr breites Verwendungsfeld. So werden sie als Lösungsmittel in der anorganischen und organischen Synthese (Blesic et al., 2007), als Prozess Chemikalien und Additive in Schmiermittel (Shiflett et al., 2017), als Elektrolyte in Photovoltaikanlagen (Wasserscheid et al., 2003), zur flüssig-flüssig Extraktion von z.B. Schwermetallen (Stojanovic et al., 2012; Pirkwieser et al., 2018), in der Chromatographie als stationäre Phase und in Sensoren eingesetzt (Koel et al., 2017). Dies sind freilich nur einige Beispiele aus den bis 2017 angemeldeten 12.000 Patenten und 75.000 veröffentlichten Publikationen (Shiflett et al., 2017). Dieses wissenschaftliche und ökonomische Interesse nimmt jedoch erst mit den 1990ern an Fahrt auf, obwohl bereits 1914 Paul Walden mit der Synthese von Ethylammoniumnitrat (Schmelzpunkt von 12°C), einen der Grundsteine für die Erforschung der ILs legte (Walden; 1914; Mudring et al., 2010; Dong et al., 2017). 1992 synthetisierten John Wilkes und Michael Zaworotko die erste Imidazolium basierte IL welche sowohl an der Luft als auch im Wasser stabil blieb und somit zweiphasige Extraktionen ermöglichte. So eröffneten Imidazolium und in weiterer Folge Pyridinium basierte ILs weitere Forschungsfelder, wobei sich daraufhin auch die Schwachstellen dieser ILs zeigten. Denn jene Kationen benötigten, um eine zufriedenstellende Hydrophobizität zu erreichen, fluorinierte Anionen, welche aber sehr anfällig für Hydrolyse sind und Flusssäure

freisetzen. Schließlich erbrachte der Einsatz von hydrophoben Kationen wie z.B. quaternäre Ammonium bzw. Phosphonium Kationen die Lösung, damit halogenfreie Anionen eingesetzt werden können. Dadurch eine weitaus umweltfreundlichere Möglichkeit (Swatlowski et al., 2003; Stojanovic et al., 2010; Vander Hoogerstraete et al., 2013; Rout et al., 2014; Shiflett et al., 2017).

1.1.1 Klassifizierung von ILss: RTILs und TSILs

Durch die Vielzahl an Eigenschaften und Funktionen der unterschiedlichen ILs entwickelte sich im Laufe der Jahrzehnte viele Klassifizierungen und mögliche Einteilungen um in kurzer Form über viele ILs als Sammelbegriff sprechen zu können. Hier sollen nun zwei der geläufigsten Klassen genauer genannt werden. Die sogenannten RTILs – Room Temperature Ionic Liquids und die TSILs – Task specific Ionic Liquids.

Zu den RTILs zählen hierbei jene ILs deren Schmelzpunkt unter 100°C liegt (Marcus et al., 2016). Durch große und teilweise verzweigte Kationen bzw. Anionen kommt es zu sterischen Hinderungen und zusätzliche Asymmetrien im Ladungszentrum verhindern eine Ausbildung eines Kristallgitters. Denn je weniger eine Symmetrie vorhanden ist desto niedriger der Schmelzpunkt, so sind auch ILs mit einem Schmelzpunkt von -80°C möglich (Coleman et al., 2010; Janssen et al., 2015; Platzer et al., 2017). Einen weiteren wichtigen Faktor bildet die Viskosität ab. Diese ist bei RTILs zweimal so hoch als in den gängig verwendeten organischen Lösungsmitteln, dies hat Einfluss auf die Kinetik und den Massentransfer bei Extraktionen, könnte jedoch in bestimmten Fällen verbessert werden, indem bei leicht höheren Temperaturen gearbeitet wird oder durch eine Sättigung der ILs mit Wasser (Vander Hoogerstraete et al., 2013; Pospiech et al., 2015).

TSILs - Task specific Ionic Liquids sind ILs an deren Kationen bzw. Anionen funktionelle Gruppen kovalent gebunden sind, um bestimmte Eigenschaften und Merkmale einzuführen. Durch eine Vielzahl an Kombinationen ist es möglich durch Feinabstimmung der Eigenschaften die ILs für spezielle Verwendungszwecke einzusetzen wie Beispielsweise die Extraktion von Schwermetallen (Sawant et al., 2011; Stojanovic et al., 2011; Fuerhacker et al., 2012; Janssen et al., 2015). Dies muss jedoch für jede neu synthetisierte ILs überprüft werden, da auch bei ähnlichen ILs Unterschiede auftreten können, da die funktionellen Gruppen mehrere mögliche Komplexbildungsvarianten bilden können (Shkrob et al., 2014) und somit die Fähigkeit der ILs sich an das Metallion binden zu können ermittelt werden (Mudring et al., 2010). Generell werden bei Extraktionen TSILs eingesetzt an welchen entweder das Kation oder das Anion mit

funktionellen Gruppen ausgestattet wird. Funktionalisierte Kationen sind meist Imidazolium, Piperidinium, Pyrrolidinium und Pyridinium mit fluorhaltigen Anionen oder um letzteres zu umgehen, werden langkettige quaternäre Ammonium oder -Phosphonium Kationen eingesetzt und das Anion funktionalisiert. Hierbei zeigte sich, dass sich aliphatische und aromatische Carboxylat-Anionen gut eignen (Kogelnig et al., 2008).

1.1.2 Toxikologie und Umweltverträglichkeit

Die Stabilität der ILs, welche Vorteilhaft für verschiedenste Anwendung ist, führt gleichzeitig auch zu Bedenken über negative Folgen, sollten ILs in die Umwelt entweichen. Dabei stehen die Fragen nach der Toxizität für Lebewesen, die biologische Abbaubarkeit und mögliche Folgen von Bioakkumulation im Zentrum (Coleman et al., 2010). Dies gewinnt insbesondere Bedeutung, da ILs gerne als „Green Solvents“ beworben werden, dies aber vielfach nur Bezug auf die niedrige Volatilität nimmt und nicht auf den gesamten Prozess von Herstellung bis Anwendung (Wasserscheid et al., 2003).

Fest steht, dass eine generelle Antwort nicht möglich ist durch die große Varietät, denn je nach verwendetem Kation bzw. Anion eine Bandbreite aus toxischen und nicht abbaubaren ILs bis hin zu nicht toxischen und abbaubaren ILs möglich ist. Hinzu kommt, dass unproblematische ILs nicht immer die beste Performance zeigen und somit von geringem Interesse sind (Wasserscheid et al., 2003).

Damit ILs wirklich zu „Green Solvents“ der Zukunft werden sollen müssten mehrere der 12 Prinzipien der grünen Chemie (Anastas & Warner, 1998) erfüllt werden und nicht nur die Punkte der Sicherheit. Dabei wäre der Punkt der Abfallvermeidung durch Recyceln von ILs sehr vielversprechend. Als Beispiel für eine umweltfreundlichere Lösung war die Entwicklung von ILs welche nicht mit VOCs (Volatile Organic Compounds) verdünnt werden müssen um als Extraktionsmittel zu fungieren und nach ihrer Nutzung wiederverwendet werden können, wie im Falle von Phosphonium-ILs welche eine mögliche Anwendung beim Recyceln von SE-Magneten sein können (Vander Hoogerstraete et al., 2013).

1.1.3 ILs als Extraktionsmittel für Metalle und deren Mechanismen

Der Vorteil von ILs als Extraktionsmittel gegenüber VOCs ergibt sich nicht nur aus den bereits besprochenen Aspekten des Dampfdrucks und der Entflammbarkeit, sondern auch gegenüber den Extraktionsmechanismus. So können ILs über mehrere verschiedenen Mechanismen, welche auch untereinander konkurrieren, sowohl neutrale als auch geladene Komplexe aus Lösungen extrahieren (Janssen et al., 2015; Shiflett et al., 2017). Dies kann sowohl Vor- und

Nachteil sein. Der Nachteil besteht darin, dass ein Teil der ILs durch den Austausch Mechanismus in der aquatischen Phase verloren geht, was man als Leaching bezeichnet (Messadi et al., 2013; Rout et al., 2014).

Generell gilt für alle Mechanismen, dass sich die Nettoladungen der ILs- und aquatischen Phase nicht ändern dürfen, somit nur ein Austausch neutraler Spezies oder ein Austausch gleicher Ladungsgrößen stattfinden darf (Janssen et al., 2015). Janssen et al. (2015) veröffentlichte dazu einen ausführlichen Artikel zur Beschreibung der Mechanismen bei der Metallextraktion durch ILs, welche hier gekürzt aufgeführt werden sollen:

Neutrale Extraktion: Ein neutral geladener Metallkomplex wird gebildet und in die ILs transferiert. Hierbei gibt es eine Limitierung in der Auswahl der Anionen, da nur jene in Frage kommen, welche passende Liganden für das jeweilige Metall sind.

Ionenaustausch Mechanismus: Teile der ILs werden mit dem zu extrahierenden Metall-Ion ausgetauscht, was in Folge zur Auflösung der ILs führt und damit auch zu einer Kontamination der aquatischen Phase. Verhindert kann dies werden durch ein „Opfer-Ion“, ein wesentlich hydrophileres Ion als jenes der ILs, welches anstelle dessen in die aquatische Phase eintritt. Generell werden aber kationische oder anionische Komplexe aus der aquatischen Phase in die ILs-Phase extrahiert.

Neutrale Koextraktion: Ein geladener Metallkomplex wird zusammen mit einem oder mehreren unkoordinierten Gegenionen, zum Erhalt der Elektroneutralität, aus der aquatischen Phase extrahiert.

Trotz Kenntnis der unterschiedlichen Mechanismen und deren Bedingungen ist die Bestimmung jedoch schwierig. Dies liegt daran, dass manche Spezies ihre Ladung während der Extraktion durch Protonierung/Deprotonierung ändern und außerdem die Gleichgewichtsverteilung der Ionen eine Rolle spielen. Dadurch kann es zu einer Änderung des Mechanismus während der Extraktion kommen. Dennoch kann das Wissen um den Mechanismus und dessen Beeinflussung zu einer Verminderung des Leachings und einer Steigerung der Extraktionseffizienz führen (Janssen et al., 2015; Shiflett et al., 2017).

1.2 Seltene Erden

Die Seltenerdmetalle (SE) umfassen eine Gruppe von 17 Elementen, wozu die Scandiumgruppe und die Gruppe der Lanthanoide gezählt werden (Sicius, 2015). Anders als

der Name jedoch vermuten lässt sind diese jedoch nicht selten, sondern kommen recht häufig in der Erdkruste vor, jedoch kaum in größeren Konzentrationen bzw. in wirtschaftlich relevanten Mengen. Letzteres vor allem, da sie in den Mineralien Monazit, Bastnäsit und Xenotim durch ihre chemisch ähnlichen Eigenschaften immer in Mischungen von verschiedenen SE zusammen mit anderen Begleitelementen vorkommen und daher aufwendig getrennt werden müssen. Der Begriff „Erden“ entstammt hingegen aus einer Begrifflichkeit früherer Zeit für Oxide, da sie in Form ihrer Oxide entdeckt wurden, bedingt durch ihre Reaktivität mit Sauerstoff (Xie et al., 2014; Sicius, 2015).

Eine zusätzliche Besonderheit ergibt sich für die Gruppe der Lanthanoide durch ihre Elektronenkonfiguration: $[\text{Xe}]6s^2 5d^1 4f^{1-14}$. Diese führt zur sogenannten Lanthanoidenkontraktion, wodurch mit zunehmender Ordnungs- bzw. Kernladungszahl der Ionenradius abnimmt, da die steigende Kernladung durch die f-Elektronen nicht ausreichend abgeschirmt werden kann. Einen weiteren Effekt hat jene Kontraktion auf die Toxizität, da einige der Metalle fast gleich große Ionenradien wie jene des Ca^{2+} besitzen und somit im Körper ersetzt werden können (Sicius, 2015).

1.2.1 Praseodym

Praseodym mit der Ordnungszahl 59, dem Elementsymbol Pr und der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$, ist ein silbriges paramagnetisches Metall mit der Dichte: $6,48 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Die häufigste Oxidationszahl in Verbindungen ist +3, wobei auch seltener +4 vorkommen kann. Unter Luftsauerstoff bildet Pr rasch eine grüne Oxidschicht, welche aber nicht zu einer Passivierungsschicht führt, sondern weiter korodiert (Sicius, 2015).

Die Minerale welche Praseodym enthalten sind Monazit, Xenotim und Bastnäsit und finden Vorkommen in China, Russland, USA und Australien (Sicius, 2015).

Verwendung findet Praseodym in der Herstellung von starken Magneten, in Legierungen für hochfeste Flugzeugmotor Bestandteile und in Mischungen mit Cer- oder Zirkoniumoxid, als Katalysator für Oxidationsreaktionen. Zusätzlich kann es auch zur gelb/grünen Färbung von Gläsern und Emaille verwendet werden (Sicius, 2015).

1.2.2 Neodym

Neodym mit der Ordnungszahl 60, dem Elementsymbol Nd und der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 6s^2 4f^4$, ist ein silbriges paramagnetisches Metall mit der Dichte: $7,01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Am häufigsten tritt Nd in der Oxidationsstufe +3 auf, seltener +2 und +4. Nd reagiert ähnlich stark mit Luftsauerstoff wie Pr, bildet jedoch eine rosaviolette Oxidschicht (Sicius, 2015).

Neodym kommt in den Mineralen Monazit und Bastnäsit in China, Kalifornien, Russland, Skandinavien, Südafrika und Indien vor (Sicius, 2015).

Die Verwendung von Neodym hat vor allem große wirtschaftliche und gesellschaftliche Bedeutung als Legierung aus Nd-Fe-B für sehr starke Magnete. Diese werden verbaut in Festplatten, Lautsprechern, Elektromotoren, Synchronmotoren von Windkraftanlagen, Schritt- und Servomotoren und in Kernspintomographen und sind somit die gängigsten SE-Permanent Magneten mit einem Marktanteil von 98% (Xie et al., 2014) Außerdem wird Nd in Hochleistungs-Infrarot-Lasern eingesetzt oder in Neodymverbindungen als dunkelrotes Pigment für optische Spezialgläser, Emaille und Porzellan (Sicius, 2015).

1.2.3 Europium

Europium mit der Ordnungszahl 63, dem Elementsymbol Eu und der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$, ist ein silbriges paramagnetisches Metall mit der Dichte: $5,24 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Durch die halb gefüllte f-Schale ergeben sich eine Reihe an Abweichungen bezüglich der Dichte, Atomradius, Siedepunkt und Schmelzpunkt im Vergleich zu den Nachbarelementen, begründet darin, dass nur die zwei 6 s-Valenzelektronen für die Bindung verfügbar sind. Anders als bei den anderen vorgestellten Seltenen Erden tritt Eu sowohl in der Oxidationsstufe +2 als auch +3 auf. Zudem ist es im Zusammenhang mit Sauerstoff das reaktivste Element der Lanthanoide (Sicius, 2015).

Europium kommt in China (vor allem Bayan-Obo Mine), USA und Russland vor (Sicius, 2015).

Da Eu-Ionen eine Fluoreszenz aufweisen wird Europium vor allem als Dotierungsmittel für Leuchtstoffe eingesetzt. Dies findet Anwendung in Bildschirmen und Plasmabildschirmen, wobei bei letzterem UV-Strahlung des Plasmas in sichtbares Licht durch $\text{Eu}^{+2}/\text{Eu}^{+3}$ umgewandelt wird. Europium-Komplexe werden zur Echtheitsüberprüfung von Euro-Banknoten eingesetzt, indem deren Fluoreszenz gemessen wird (Sicius, 2015; Kohlmann, 2019).

1.2.4 Holmium

Holmium mit der Ordnungszahl 67, dem Elementsymbol Ho und der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$ und der Dichte: $8,78 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, ist ein silbriges paramagnetisches Metall, unter 20 K aber ferromagnetische Eigenschaften aufweist. Der Ferromagnetismus von Ho ist bedeutend stärker als jener des Eisens. Ho kommt in der Oxidationsstufe +3 vor und bildet unter Luftsauerstoff eine gelbe Oxidschicht (Sicius, 2015).

Vorkommen von Holmium sind in China, Skandinavien, Russland und Südafrika (Sicius, 2015).

Verwendung findet Holmium vor allem durch seine magnetischen Eigenschaften, so wird es in Polschuhen von Hochleistungsmagneten oder in Legierungen für Magnetblasenspeicher eingesetzt. Außerdem wird es als Dotierungsmittel in Festkörperlaseren oder in Form seines Oxides, als Kalibriersubstanz für Photometer (Sicius, 2015).

1.2.5 Ytterbium

Ytterbium mit der Ordnungszahl 70, dem Elementsymbol Yb und der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$, ist ein silbriges paramagnetisches Metall mit der Dichte: $6,67 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Ähnlich wie Europium schert auch Ytterbium in seinen Eigenschaften von den restlichen Lanthanoiden aus, eine Folge der gefüllten f-Schalen wodurch nur zwei Valenzelektronen für die metallische Bindung zur Verfügung stehen. Zudem kommt auch Ytterbium, wie Europium, in den Oxidationsstufen +2 und +3 vor (Sicius, 2015).

Ytterbium kommt mit bis zu 6% in Xenotim vor und wird vor allem in China und Malaysia abgebaut (Sicius, 2015).

Ytterbium findet Verwendung in Legierungen z.B. zur Verbesserung von bestimmten Stahlarten und als Dotiermittel für Yb-YAG-Laser. In Verbindung mit Halogeniden wird es als Katalysator in organischen Synthesen und als starkes Reduktionsmittel einsetzen (Sicius, 2015).

1.2.6 Abbau Seltener Erdmetalle und daraus resultierende Umweltprobleme am Beispiel der Lagerstätte Bayan Obo

Als Hauptförderer für Seltenerdmetalle gilt China mit einem jährlichen Abbau von 105.000 t und einem Marktanteil von 95-97% und ist zudem das Land mit den größten bekannten Reserven. 50% jener Produktion stammen aus der Tagbau-Mine Bayan Obo (Abb. 1) in der chinesischen Provinz Innere Mongolei. Die Tagbau-Mine ist eine Fe-SEE-Nb Lagerstätte und wird seit 50 Jahren betrieben (Rüttinger et al., 2014).



Abbildung 1: Tagbau-Mine Bayan Obo, innere Mongolei (China), aus Rüttinger et al., 2014.

Aus den kommerziell wichtigsten Seltenerdmineralien Bastnäsit, Monazit und Xenotime werden die SE über Hydrometallurgische Prozesse verarbeitet und letztlich mittels anorganischer Säuren wie HCl, H₂SO₄ und HNO₃ herausgelöst (Xie et al., 2014). So fallen auf die Gewinnung von 1 t Seltenerdmetalle, 2.000 t Aufbereitungsrückstände. Die Verarbeitung erfolgt am Rande der nebenliegenden Stadt Baotou, wo in einem Auffangbecken, ohne Sickerungsdichtung, um die 160 Mio. t Rückstände und 17,5 Mio. m³ Abwässer gelagert werden (Rüttinger et al., 2014).

Zudem ergeben sich durch die metallurgische Verarbeitung von sulfidischen Erzen die Freisetzung von SO₂ und Schwermetallen in toxischen Abgasen und Staub. Flusssäure, Schwefelsäure und radioaktive Schlämme, durch die Vergesellschaftung von Thorium in den Mineralen, führen durch die unsachgemäße Abwasserentsorgung dazu, dass umliegende Wassersysteme kontaminiert werden, wie der nur wenige km entfernte gelbe Fluss (Hurst 2010).

Ein weiteres Problem ist die Trennung der SE durch ihre chemische Ähnlichkeit. Die häufigste verwendete Methode ist die Extraktion mit Lösungsmittel, wobei hier ein Ansatz zur Verbesserung die Verwendung von ILs sein könnte (Zhao et al., 2017).

Zurecht setzte somit 2010 die Europäische Kommission die Seltenen Erden auf die Liste der kritischen Rohmaterialien (Europäische Kommission, 2017). Somit wird es in Europa immer wichtiger End-of-Life Produkte zu recyceln, da nicht nur Lagerstätten fehlen, sondern der Abbau sehr energieintensiv und umweltschädigend ist, unter anderem durch die großen Abfallmengen (Vander Hoogerstraete et al., 2013).

1.3 Ziele der Arbeit

In einem ersten Schritt sollten durch ein 24h-Screening drei verschiedene ILs (versch. Anionen) zusammen mit drei [HNA]-basierenden ILs auf ihre Eignung zur flüssig-flüssig Extraktion von Seltenen Erden getestet werden. Hierbei sollten jene Vertreter bestimmt werden, welche sowohl hohe Extraktionseffizienzen als auch ein möglich niedriges Leaching erreichen konnten. Zudem soll der Einfluss des pH-Wertes und des NaCl-Gehalts bestimmt werden. Jene gewählten Parameter sollen darüber Auskunft geben ob jene ILs mit dem Anion [HNA] einen Vorteil gegenüber jenen mit anderen Anionen haben.

Nachdem die geeignetsten Vertreter, jene mit einer Extraktionseffizienz >90%, somit bestimmt wurden soll ermittelt werden welchen zeitlichen Verlauf die Extraktion einnimmt indem nach 1h, 2h, 4h und wenn nötig auch bereits nach einer halben Stunde. Damit soll bestimmt werden welche ILs das zu untersuchende Metall am Effizientesten und mit niedrigsten Leaching extrahieren können.

2 Material und Methoden

2.1 Proben und Probenvorbereitung

Die Extraktion der Seltenen Erden mittels Ionischer Flüssigkeiten stellt eine flüssig-flüssig-Extraktion dar, für jene folgende untenstehende Materialien/ Chemikalien verwendet wurden.

Für die Extraktionsversuche wurden 5 verschiedene Seltene Erd-Metalle aus der Gruppe der Lanthanoide verwendet:

Praseodym, 1000 µg/L Pr_6O_{11} in 5% HNO_3 , AAS Standardlösung von Alfa Aesar

Neodym, 1000 µg/L Nd_2O_3 in 5% HNO_3 , AAS Standardlösung von Alfa Aesar

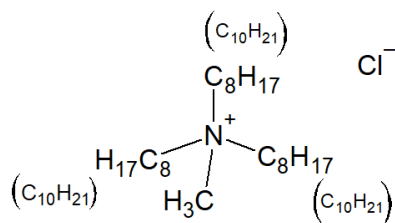
Europium, 1000 µg/L Eu_2O_3 in 5% HNO_3 , AAS Standardlösung von Alfa Aesar

Holmium, 1000 µg/L Ho_2O_3 in 5% HNO_3 , AAS Standardlösung von Alfa Aesar

Ytterbium, 1000 µg/L Yb_2O_3 in 5% HNO_3 , AAS Standardlösung von Alfa Aesar

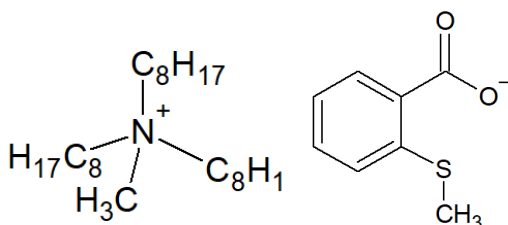
Die folgende Auflistung zeigt die verwendeten Ionischen Flüssigkeiten, wobei anzumerken ist, dass alle 6 ILs für die 24 h Versuche, jedoch nur die [HNA]-basierenden ILs für die Stundenversuche.

1. Aliquat® 336 (Methyltrioctylammoniumchlorid)



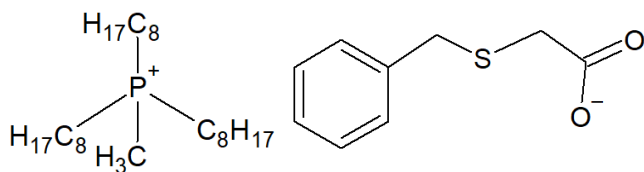
- M: 404 g/mol
- Mischung aus C_{10} und vorwiegend C_8 Ketten
- Dichte: 0,88 g/cm³
- Viskosität: 1500 mPa*s (bei 30°C)
- Bei RT: viskose, farblose Flüssigkeit

2. [A336][MTBA] (Methyltrioctylammoniummethylthiobenzoat)



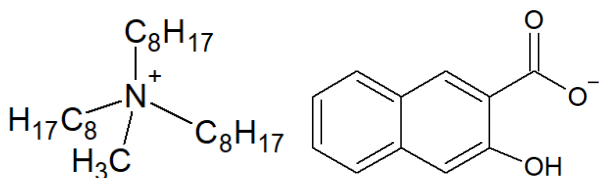
- M: 520 g/mol
- Dichte: 0,94 g/cm³
- Viskosität: 5242 mPa*s (bei 25°C)
- Bei RT: viskose, rötliche Flüssigkeit

3. [P1888][BnSAc] (Methyltrioctylphosphoniumbenzylsulfanylacetat)



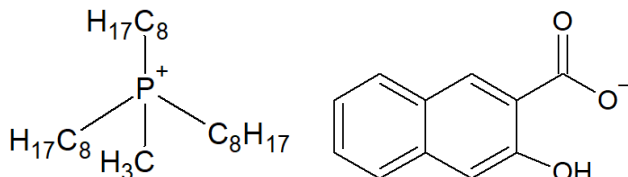
- M: 567 g/mol
- Dichte: 0,96 g/cm³
- Bei RT: viskose, gelbe Flüssigkeit

4. [N1888][HNA] (Methyltrioctylammonium-3-Hydroxy-2-naphthoat)



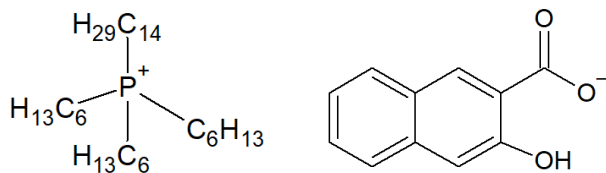
- M: 556 g/mol
- Dichte: 0.87 g/cm³
- Bei RT: helloranger Feststoff

5. [P1888][HNA] (Methyltrioctylphosphonium-3-Hydroxy-2-naphthoat)



- M: 573 g/mol
- Dichte: 0,91 g/cm³
- Bei RT: dunkeloraner Feststoff

6. [P66614][HNA] (Trihexyltetradecylphosphonium-3-Hydroxy-2-naphthoat)



- M: 671 g/mol
- Dichte: 0.97 g/cm³
- Viskosität: 714 mPa*s (bei 25°C)
- Bei RT: viskose, dunkelorange Flüssigkeit

Sonstige verwendete Chemikalien:

- NaCl (Reinheit 99,9%), Alfa Aesar
- Reinstwasser (Millipore Milli-Q von Merk Millipore, USA)
- 2-4% ige HNO₃
- 2%ige HCl
- verdünnte NaOH

2.2 Synthese der [HNA]-basierenden ILs

Die Synthese der [HNA]-basierenden ILs wurde durchgeführt wie in Pirkwieser et al., 2018 beschrieben. Dabei wurde für [P₆₆₆₁₄][HNA] in einem ersten Schritt 3-hydroxy-2-naphthoesäure mit KOH deprotoniert und schließlich eine äquimolare Menge des Kations Cyphos® IL 101 dazugegeben, wobei im Anschluss noch Reinigungsschritte notwendig sind. Für [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] wurde eine äquimolare Menge des jeweiligen Methylcarbonat Kation Precursor zusammen mit der 3-hydroxy-2-naphthoesäure verwendet.

2.3 Extraktionsversuche

2.3.1 Durchführung der Extraktionsversuche und pH-Wert Bestimmung

Um zu ermitteln welche ILs unter welchen Bedingungen geeignet zur Extraktion von den vorgestellten Seltenen Erden sind, wurden 24h Extraktionsversuche als sogenanntes Screening geplant.

Um dies umzusetzen wurden jeweils 100 mg der sechs verschiedenen ILs in 15 mL Glasvials als Triplikate eingewogen und mit 5 mL der Feed-Lösung versetzt. Die Feed-Lösungen bildeten drei unterschiedliche Extraktionsbedingungen ab:

- 2mg/L SE-Metall in Milli-Q- Wasser, bei pH= 2,9 bis pH= 3,3 (jene Feed-Lösung nur bei [HNA]-basierten ILs)
- 2mg/L SE-Metall in Milli-Q- Wasser, bei pH= 8,0
- 2mg/L SE-Metall in Milli-Q- Wasser, bei pH= 8,0 mit 30 g/L NaCl

Unmittelbar vor Beginn der Extraktion wurde die jeweils gebrauchte Feed-Lösung in einem 250 ml Messkolben bereitgestellt und der jeweils benötigte pH-Wert mit verdünnter NaOH und HNO₃ eingestellt. Im Anschluss wurden die Glasvials mit Parafilm verschlossen und 24 h auf einen Schüttler (Vibramax 100) im Dunkeln bei 300 rpm geschüttelt. Bei jedem Versuchsdurchgang wurden Referenzproben erstellt, welche 5 mL der jeweiligen Feed-Lösung enthielten. Nach 24 h wurde die Extraktion beendet indem die ILs von der wässrigen Phase getrennt wurde. Dies geschah durch transferieren der wässrigen Phase in ein 15 mL Zentrifugenröhrchen. Dabei sollte so wenig ILs wie möglich mitgeführt werden, was durch Zentrifugation und/oder einer Spritze mit Spritzenvorsatzfilter (0,45 µm) realisiert wurde. Direkt im Anschluss wurde der pH-Wert gemessen, bevor die Metallkonzentration mittels TXRF (S2 PICOFOX, Hersteller Bruker) bestimmt wurde.

Für die Stundenversuche wurde dieselbe Vorgehensweise gewählt, mit dem Unterschied, dass sich die Extraktionsdauer verkürzte (0,5h (bei Ho und Eu); 1h; 2h; 4h), nur mehr die [HNA]-

basierten ILs verwendet wurden und sich die Feed-Lösungen auf den pH-Wert 8 mit und ohne NaCl beschränkten.

2.3.2 Theoretische Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse und TXRF

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) basiert auf dem Prinzip, dass durch energiereiche Strahlung, in diesem Fall Röntgenstrahlung, ein kernnahes Elektron herausgeschlagen wird und die dadurch entstandene Lücke durch ein Elektron der äußeren Schale aufgefüllt wird. Dies geschieht unter Emission von Röntgenstrahlung bzw. einer Röntgenfluoreszenz. Diese Fluoreszenz- bzw. Sekundärstrahlung ist Elementspezifisch, somit für jedes Element charakteristisch. Zur Detektion werden das Zählrohr, der Szintillationsdetektor oder ein Halbleiterdetektor verwendet. Somit lassen sich mit dieser Methode 83 Elemente bestimmen (von Fluor bis Uran), welche in der Anwendung vor allem zur Analyse von Haupt- und Nebenbestandteilen genutzt wird (Skoog et al., 2013; Otto, 2014).

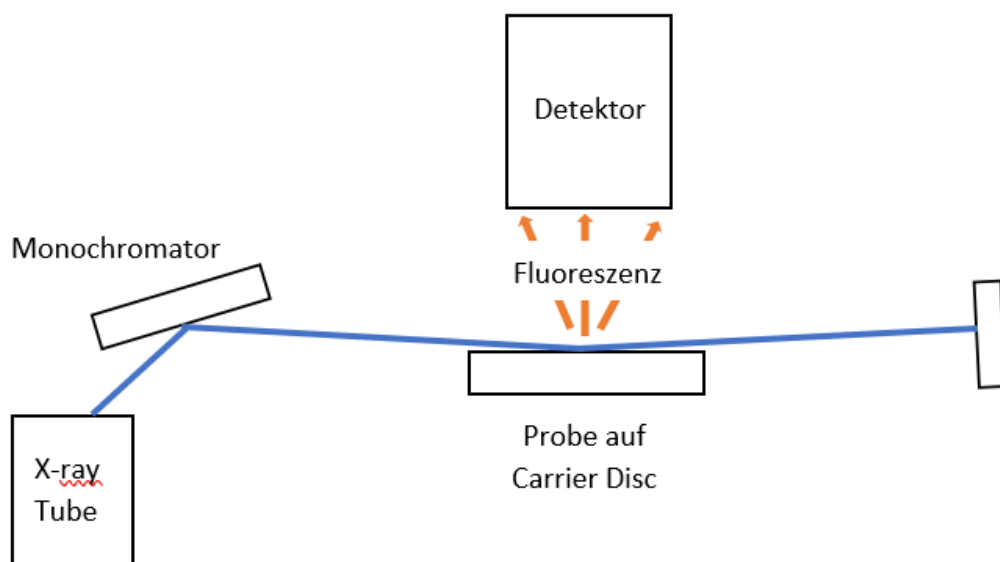


Abbildung 2: Schematische Skizze des TXRF-Geräts.

Um die RFA auch in der Spurenanalytik anzuwenden wurde diese zur TXRF (Total reflection X-ray fluorescence spectrometry) weiterentwickelt, wodurch Nachweisgrenzen im ppm und z.T. auch im ppb-Bereich erzielt werden können. Dies wird erreicht durch Ein- und Austrittswinkeln der Strahlung unter dem Grenzwinkel der Totalreflexion bei ca. $0,1^\circ$. Der totalreflektierte Strahl dringt nur wenige Nanometer in die Probe ein wodurch ein wesentlich besseres Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden kann und somit eine bessere Sensitivität, da Matrixeffekte und Störungen durch Sekundärabsorption und –anregung vernachlässigbar sind. Des Weiteren ist die Fluoreszenz-Ausbeute sehr hoch, da sowohl der einfallende als auch der reflektierte Strahl die Probe anregen und nur ein geringer Abstand zwischen Carrier

und Detektor vorliegt. Die gemessene Intensität ist dabei direkt proportional zur Konzentration in der Probe, wodurch auch Quantitative Analysen durchgeführt werden können (Skoog et al., 2013; Otto, 2014).

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät S2 Picofox von Bruker arbeitet mit einer Molybdän Röntgenquelle und einem Energie dispersiven Röntgenstrahl Detektor. Der Probenträger ist ein silikonisiertes Quarzglas (Bruker, 2019).

2.3.3 Probenvorbereitung TXRF

Für die TXRF-Messung (S2 PICOFOX, Hersteller Bruker) wurde für jede Probe ein Eppendorf-Tube vorbereitet. In jenes wurden 0,5 mL der Probelösung, 0,5 mL interner Standard (5 mg/L Pt-Lösung in 2% HCl) und 0,1 mL PVA-Lösung (0,3 g/L Polyvinylalkohol, Alfa Aesar) vermischt. Im Anschluss werden 5 µL, der zuvor hergestellten Lösung, auf ein silikonisiertes Quarzplättchen in der Mitte aufgetragen und für 45 Min. unter der Wärmelampe getrocknet. Nach Durchführung einer *gain correction* der TXRF mittels eines Arsen-Standards können die Proben gemessen werden.

2.3.4 Berechnung der Extraktionseffizienz

Die Extraktionseffizienz ergibt sich als Prozentsatz aus dem Verhältnis zwischen der Konzentration aus der Referenz und der Probe. Die Berechnung dazu, wurde aus der Publikation von Prikwieser et al., 2018 entnommen.

$$\text{Extraktionseffizienz (\%)} = \frac{c_{\text{Ref}} - c_t}{c_{\text{Ref}}} \cdot 100$$

c_{Ref} ... Metallkonzentration in der Referenz nach der Extraktion

c_t ... Metallkonzentration in der Probe nach der Extraktion

2.4 Totaler- und gelöster organischer Kohlenstoff

2.4.1 Theoretische Grundlagen

Der TOC-Wert, ein Summenparameter für organischen Kohlenstoff, kann über einen TOC-Analyzer bestimmt werden, in dieser Arbeit ein TOC-V_{CPH} Analyzer des Herstellers Shimadzu. Dabei wird zunächst durch Ansäuern der Probe der anorganische Kohlenstoff umgesetzt und als CO₂ ausgetrieben. Der nun von eigentlichem Interesse NPOC (non purgeable organic carbon), der nicht ausblasbare organische Kohlenstoff, wird bestimmt indem die Probe bei 720 °C mittels eines AL₂O₃/Pt- Katalysators zu CO₂ oxidiert wird und dessen Menge durch einen NDIR-Gassensor (nicht dispersiver Infrarotsensor) bestimmt wird. Da im Zuge der Verbrennung auch andere Gase wie H₂O, NO_x und N₂ entstehen, müssen diese zuvor durch Absorptions- und Adsorptionsfallen abgetrennt werden um das Messergebnis nicht zu verfälschen (Shimadzu, 2019; GE Analytical Instruments, 2011).

2.4.2 Durchführung der Leaching Bestimmung

Nach Durchführung der Extraktion und pH-Wert Bestimmung wurde ein Teil der Lösung zur Bestimmung des Leachings herangezogen, welches über den organischen Kohlenstoffgehalt bestimmt werden kann. Dazu werden aus dem Zentrifugenröhrchen 1,2 mL der Probe entnommen und in ein Glasvial pipettiert und 10,8 mL Milli-Q-Wasser hinzugegeben, sodass sich in Summe 12 mL im Glasvial befinden. Diese Glasvials wurden im Anschluss in ein TOC-V_{CPH} Analyzer (Hersteller Shimadzu) gegeben um den organischen Kohlenstoff Gehalt über die Direktmethode (NPOC-Methode) zu bestimmen.

2.4.3 Berechnung des Leachings

Aus den erhaltenen Messergebnissen wird anhand folgender Formel das Leaching der ILs in Prozent bestimmt:

$$Leaching (\%) = \frac{TOC[mg/L] \cdot V_s[L]}{m_{IL}[mg]} \cdot 100 \cdot C_{IL}$$

TOC ... total organic carbon; der erhaltene Messwert mal 10 (da 1:10 Verdünnung)

V_s ...Volumen der Feed-Lösung

m_{IL} ...Einwaage der Ionischen Flüssigkeit

C_{IL} ...Kohlenstofffaktor

Der Kohlenstofffaktor C_{IL} wird bestimmt über das Verhältnis aus der Summe der Kohlenstoffe der ionischen Flüssigkeit und deren Molekulargewicht. Daraus ergibt sich, dass für jede ionische Flüssigkeit ein Kohlenstofffaktor bestimmt werden muss, aufgelistet in Tabelle 1. Dieser Wert muss berücksichtigt werden, da jener die Konzentration der ionischen Flüssigkeit in der wässrigen Lösung ausdrückt. Dabei wird davon ausgegangen, dass Anion und Kation in gleichen Maßen zum Leaching beitragen.

Tabelle 1: Bestimmung des Kohlenstofffaktors der ionischen Flüssigkeiten: Aliquat 336, [A336][MTBA], [P₁₈₈₈][BnSAc], [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA]

Ionische Flüssigkeit	Molmasse [g/mol]	Summe der Kohlenstoffe	C_{IL}	C_{IL} [%]
Aliquat 336	404,16	25	0,742	74,2
[A336][MTBA]	520,90	33	0,760	76,0
[P ₁₈₈₈][BnSAc]	566,92	34	0,720	72,0
[N ₁₈₈₈][HNA]	555,88	36	0,777	77,7
[P ₁₈₈₈][HNA]	572,86	36	0,754	75,4
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	671,03	43	0,769	76,9

3 Ergebnisse

3.1 24h Stunden Extraktion

Die vorliegenden Ergebnisse der 24-Stunden Extraktion dienen als Screening-Verfahren und sollen die Fragestellung beantworten wie die [HNA]-basierten ILs im Vergleich zu kommerziell erhältlichen und anderen ILs, Seltenerdmetalle extrahieren können und in welchen Ausmaß. Zudem werden noch Parameter wie das Leaching, pH-Wert und NaCl-Gehalt unterschieden.

3.1.1 Aliquat 336

3.1.1.1 Extraktionseffizienz

In Tab. 3 werden die Ergebnisse der Extraktionseffizienz zusammengefasst. Dabei kann festgestellt werden, dass Aliquat 336 in der wässrigen Lösung ohne NaCl keine auswertbaren Ergebnisse liefern konnte. Bei den Metallen mit 30 g/L NaCl als Zusatz zur wässrigen Lösung, konnten Extraktionseffizienzen von 45-46% erreicht werden, wobei Neodym mit 57% am besten extrahiert werden konnte.

Tabelle 2: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit Aliquat 336 in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8 (n=3). n.a.= nicht auswertbar

	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
Ho pH=8,0	n.a.	-
Ho pH=8,0 +NaCl	45,9	2,6
Pr pH=8,0	n.a.	-
Pr pH=8,0 +NaCl	45,8	1,1
Nd pH=8,0	n.a.	-
Nd pH=8,0 +NaCl	57,4	5,8
Eu pH=8,0	n.a.	-
Eu pH=8,0 +NaCl	45,4	0,9
Yb pH=8,0	n.a.	-
Yb pH=8,0 +NaCl	46,4	4,8

In Abb. 3 werden die Ergebnisse zusammengefasst, wobei nur die erfolgreichen Extraktionen hier gegenübergestellt werden und jene ohne auswertbare Daten keine Erwähnung finden.

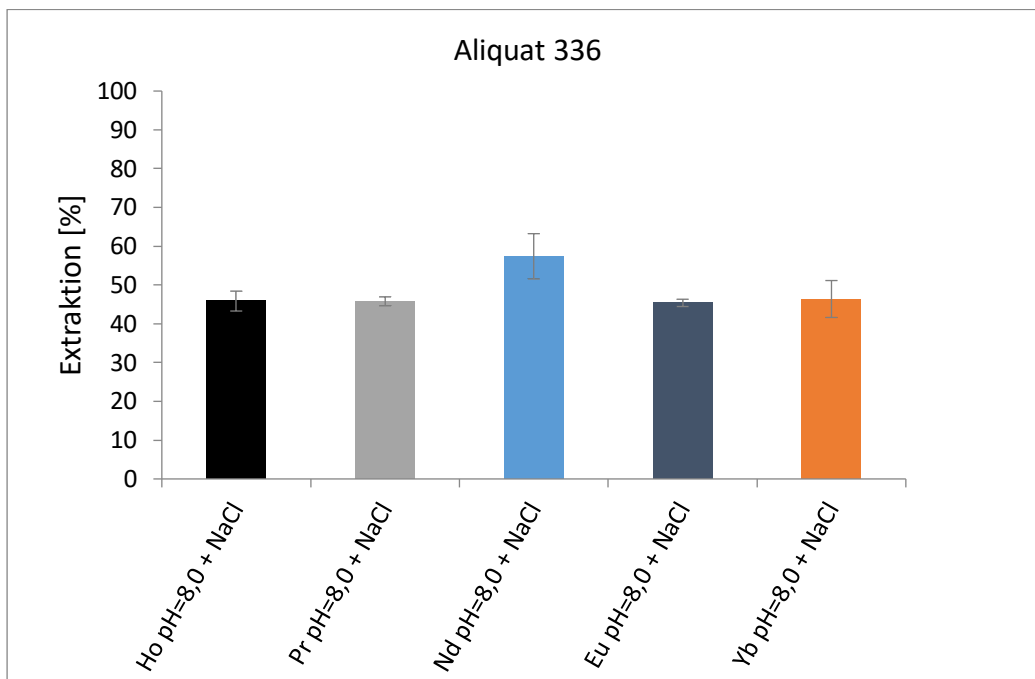


Abbildung 3: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für Aliquat 336 (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).

3.1.1.2 Leaching

In Tabelle 3 ist der Leachinganteil von Aliquat aufgeführt. Zu erkennen sind die um ein Vielfaches höheren Werte bei den Proben ohne NaCl. Im Gegensatz zu jenen in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei denen das Leaching generell den Wert von 0,56% nicht übersteigt.

Tabelle 3: Leachinganteil von Aliquat 366 bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8.(n=3)

	Leaching [%]	$\pm$ STAW [%]
Ho pH=8,0	7,04	0,06
Ho pH=8,0 +NaCl	0,55	1,49
Pr pH=8,0	4,93	0,01
Pr pH=8,0 +NaCl	0,56	0,38
Nd pH=8,0	8,56	0,00
Nd pH=8,0 +NaCl	0,56	0,53
Eu pH=8,0	10,26	0,02
Eu pH=8,0 +NaCl	0,49	0,32
Yb pH=8,0	5,08	0,00
Yb pH=8,0 +NaCl	0,50	0,64

In Abb. 4 sind die Ergebnisse aus Tabelle 3 gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt anschaulich, wie schon zuvor besprochen, die Unterschiede zwischen der Zugabe von NaCl und ohne.

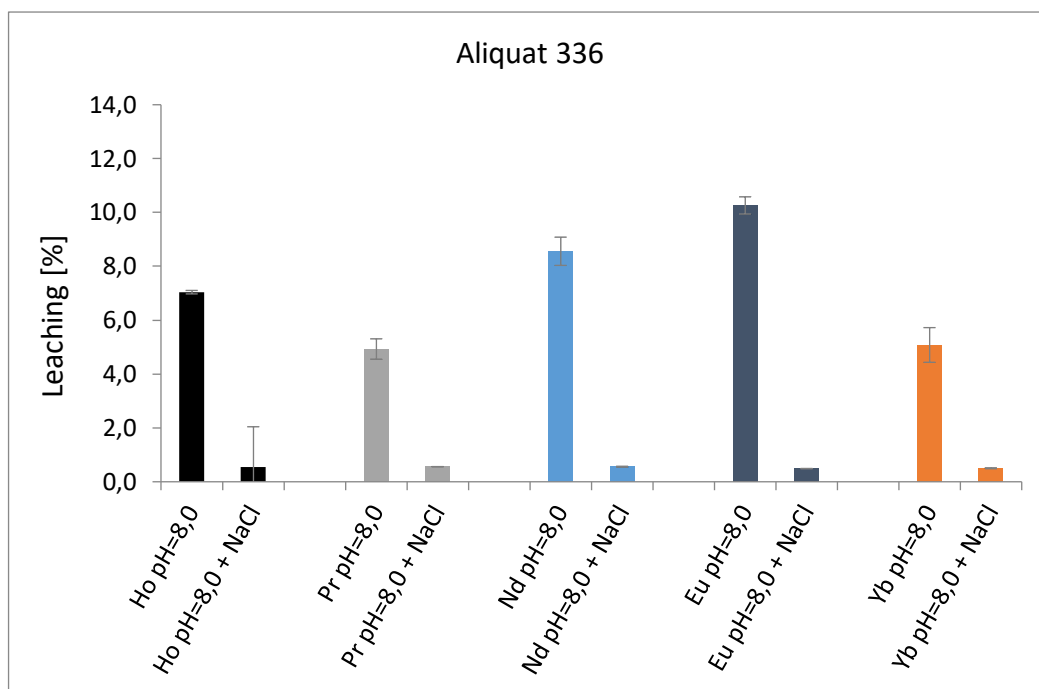


Abbildung 4: Vergleich des Leachings für Aliquat 336 bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).

3.1.1.3 pH-Wert

Die Änderung des pH-Werts nach der 24h-Extraktion mit Aliquat 336 und der Referenz wird in Tabelle 4 dargestellt. Hierbei wurde gezeigt, dass jene Proben mit zugefügtem NaCl zu einem geringeren Abfall des pH-Wertes führten im Vergleich zur Referenz.

Tabelle 4: Mittelwerte der pH-Wert Änderung nach der Extraktion mit Aliquat 336 im Vergleich zur Referenz. (n=3)

	pH nach Extraktion	$\pm$ STAW	Referenz	$\pm$ STAW
pH = 8	4,1	0,1	7,1	0,3
pH = 8 + NaCl	5,2	0,2	6,5	0,4

3.1.2 [A336][MBTA]

3.1.2.1 Extraktionseffizienz

Die Extraktionseffizienz von [A336][MBTA] (Tab.5) zeigt große Ähnlichkeit mit Aliquat 336 bezüglich der Anwesenheit von NaCl. Auch hier tritt der Fall ein, dass in der rein wässrigen Lösung keine nennenswerte Extraktion festgestellt werden konnte.

Tabelle 5: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [A336][MBTA] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8 (n=3). n.a.= nicht auswertbar.

	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
Ho pH=8,0	n.a.	-
Ho pH=8,0 +NaCl	77,0	0,4
Pr pH=8,0	n.a.	-
Pr pH=8,0 +NaCl	19,7	5,2
Nd pH=8,0	n.a.	-
Nd pH=8,0 +NaCl	42,0	3,2
Eu pH=8,0	n.a.	-
Eu pH=8,0 +NaCl	68,6	0,4
Yb pH=8,0	n.a.	-
Yb pH=8,0 +NaCl	86,8	1,3

Abbildung 5 zeigt, dass sich die Extraktionseffizienz mit steigender Ordnungszahl. Beginnend mit Praseodym mit 19,7% bis hin zum Ytterbium bei 86,8%.

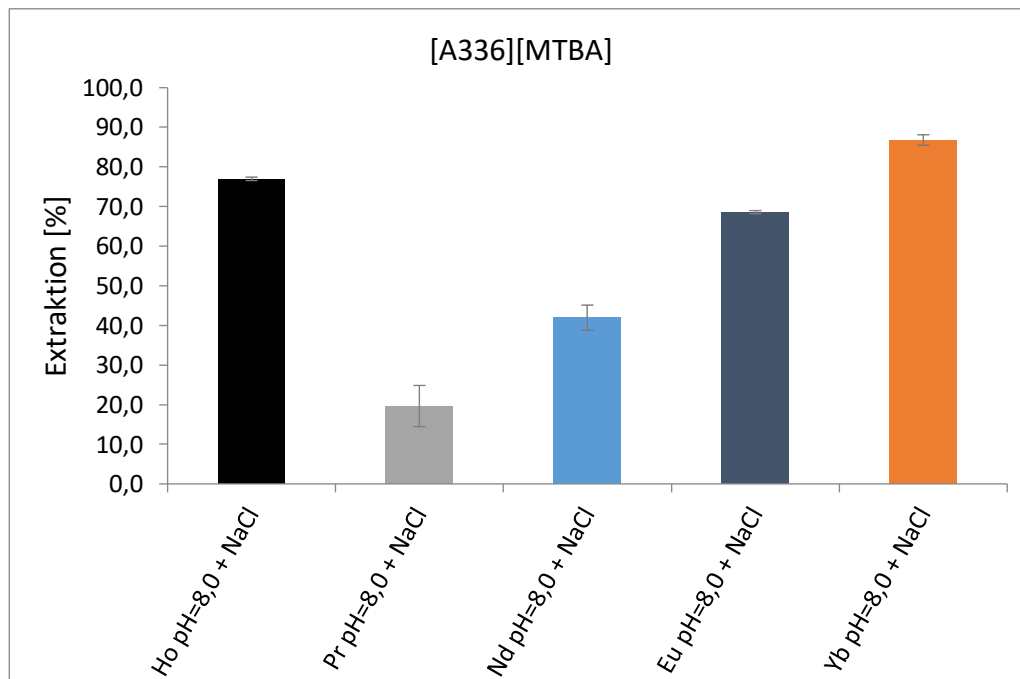


Abbildung 5: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [A336][MTBA] (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.1.2.2 Leaching

Bei den erfolgreichen Extraktionen ist das Leaching zwischen 5-6% und liegt damit fast doppelt so hoch als bei jenen ohne Extraktionsergebnis (Tab.6).

Tabelle 6: Leachinganteil von [A366][MTBA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8.(n=3)

	Leaching [%]	± STAW [%]
Ho pH=8,0	3,12	0,09
Ho pH=8,0 +NaCl	5,41	0,04
Pr pH=8,0	2,45	0,04
Pr pH=8,0 +NaCl	5,59	0,03
Nd pH=8,0	2,98	0,03
Nd pH=8,0 +NaCl	5,48	0,03
Eu pH=8,0	3,02	0,07
Eu pH=8,0 +NaCl	5,27	0,04
Yb pH=8,0	2,40	0,01
Yb pH=8,0 +NaCl	5,33	0,03

Graphisch wird dies in der Abbildung 6 gezeigt, wobei ersichtlich ist, dass sich das Leaching für alle fünf getesteten Elemente nur gering unterscheidet.

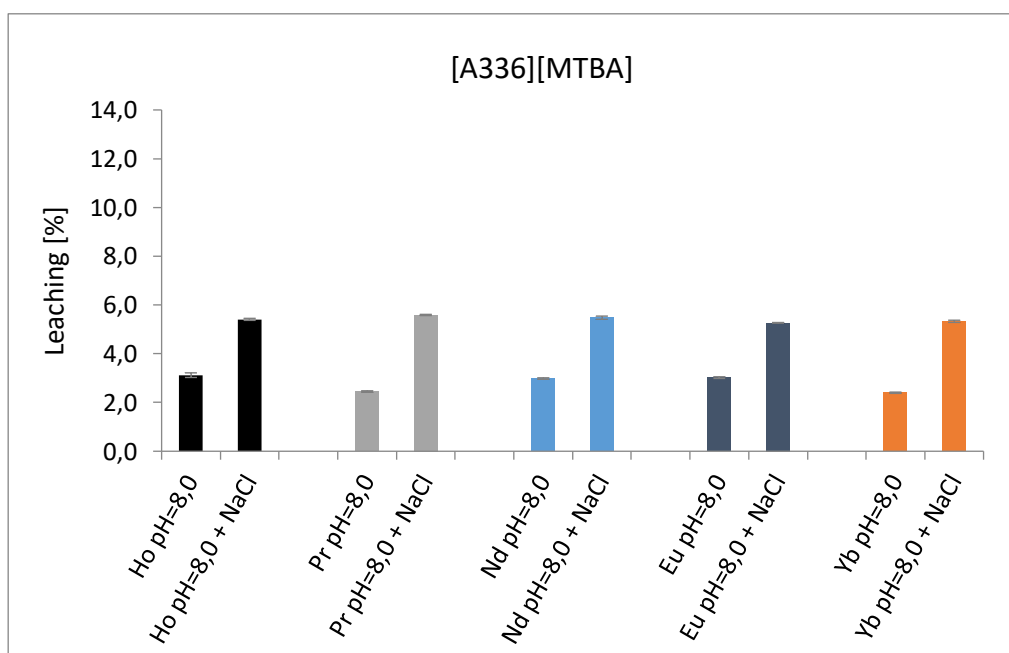


Abbildung 6: Vergleich des Leachings für [A336][MTBA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.1.2.3 pH-Wert

Den Einfluss, welchen die Extraktion auf den pH-Wert ausübt, wird in Tabelle 7 gezeigt. Dieser fällt in den Proben mit zugesetztem NaCl nicht so stark ab wie ohne, im Vergleich zur Referenz.

Tabelle 7: Mittelwerte der pH-Wert Änderung nach der Extraktion mit [A336][MTBA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)

	pH nach Extraktion	± STAW	Referenz	± STAW
pH = 8	4,5	0,0	7,1	0,3
pH = 8 + NaCl	5,6	0,0	6,5	0,4

3.1.3 [P₁₈₈][BnSAC]

3.1.3.1 Extraktionseffizienz

Die vier SE Holmium, Praseodym, Neodym und Europium konnten nur ohne NaCl extrahiert werden (Tab.8), wobei anzumerken ist, dass bei den Proben mit NaCl der interne Standard Platin zu wenig counts ergab, wodurch keine geeignete Auswertung durchgeführt werden konnte. Bei Ytterbium hingegen ergab nur jene Probe mit NaCl eine sehr gute Extraktionseffizienz von 96,9%.

Tabelle 8: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [P₁₈₈][BnSAC] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8 (n=3). n.a.= nicht auswertbar; n.a.[‡]= nicht auswertbar durch die TXRF.

	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
Ho pH=8,0	49,1	2,9
Ho pH=8,0 +NaCl	n.a. [‡]	-
Pr pH=8,0	67,3	4,7
Pr pH=8,0 +NaCl	n.a. [‡]	-
Nd pH=8,0	77,2	3,4
Nd pH=8,0 +NaCl	n.a. [‡]	-
Eu pH=8,0	73,4	11,2
Eu pH=8,0 +NaCl	n.a. [‡]	-
Yb pH=8,0	n.a.	-
Yb pH=8,0 +NaCl	96,9	0,4

In Abb. 7 ist wiederum die graphische Auswertung der auswertbaren Ergebnisse der Tabelle 8 zu sehen.

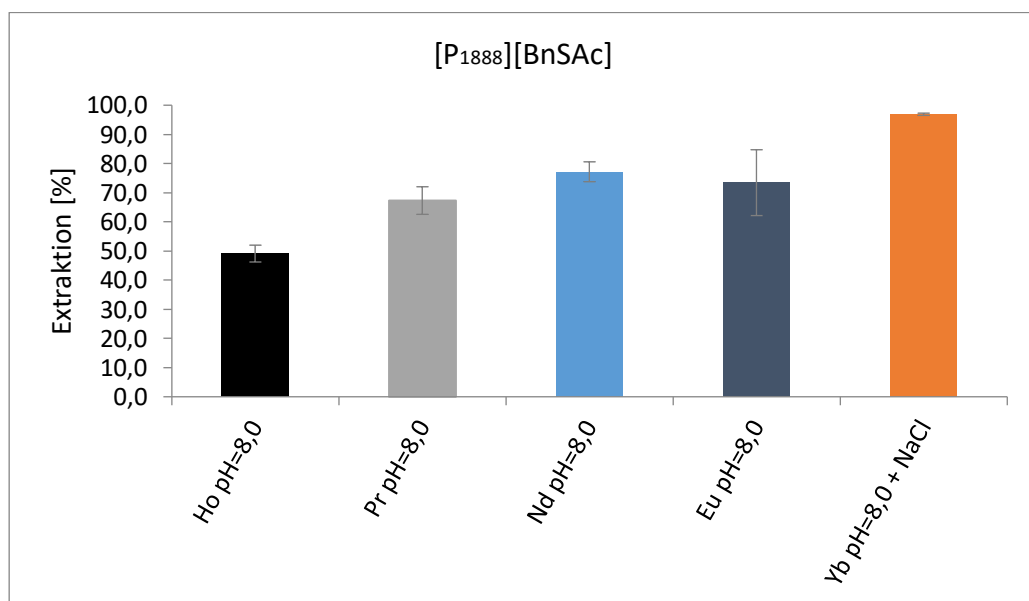


Abbildung 7: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [P₁₈₈][BnSAC] (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.1.3.2 Leaching

Das Leaching, aufgeführt in Tabelle 9, zeigte für alle Proben mit zugesetztem NaCl ein relativ hohes Leaching von über 10%. Ohne NaCl sind die Werte bei Ytterbium, Europium, Holmium und Praseodym deutlich niedriger.

Tabelle 9: Leachinganteil von $[P_{188}][BnSAc]$ bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8.(n=3)

	Leaching [%]	± STAW [%]
Ho pH=8,0	3,48	0,04
Ho pH=8,0 +NaCl	11,39	0,24
Pr pH=8,0	2,74	0,11
Pr pH=8,0 +NaCl	10,87	0,28
Nd pH=8,0	8,93	1,28
Nd pH=8,0 +NaCl	11,49	0,85
Eu pH=8,0	5,83	0,26
Eu pH=8,0 +NaCl	11,33	0,38
Yb pH=8,0	2,85	0,07
Yb pH=8,0 +NaCl	11,81	0,30

In Abbildung 8 ist das Leaching der Proben nochmals gegenübergestellt.

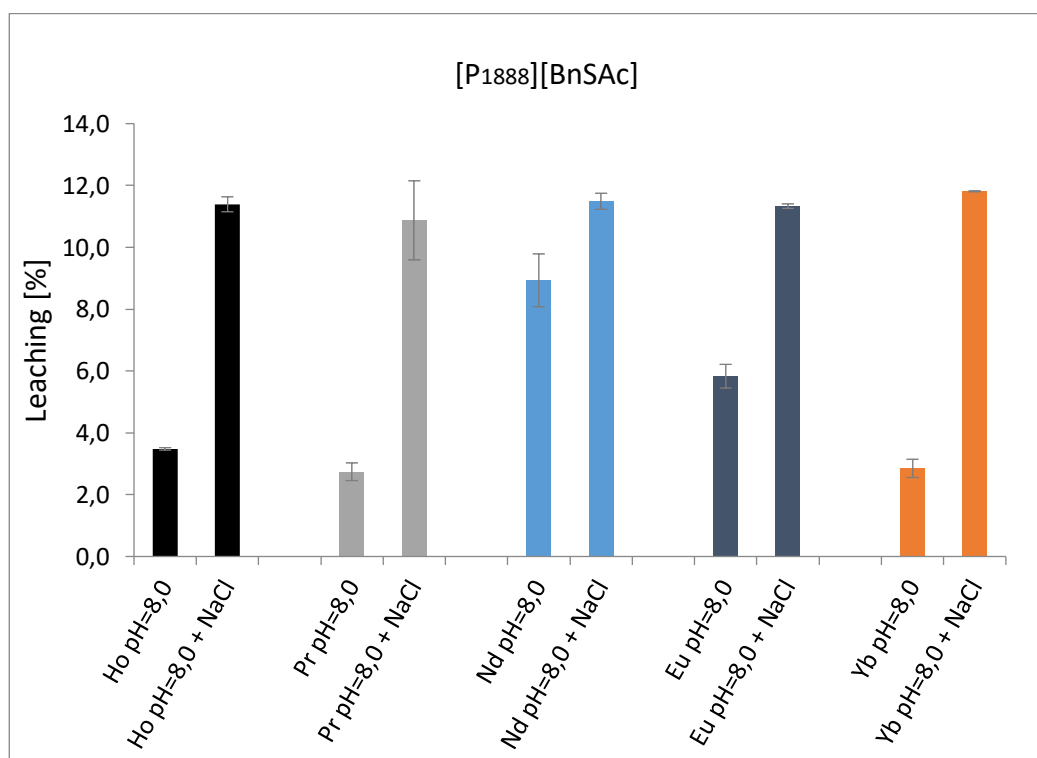


Abbildung 8: Vergleich des Leachings für $[P_{188}][BnSAc]$ bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.1.3.3 pH-Wert

Es kann festgestellt werden, dass der pH-Wert mit und ohne NaCl gegenüber der Referenz in beiden Fällen ansteigt. Jene Proben mit NaCl können einen größeren Anstieg verzeichnen als jene ohne (Tab.10).

Tabelle 10: Mittelwerte der pH-Wert Änderung nach der Extraktion mit [P₁₈₈][BnSAC] im Vergleich zur Referenz. (n=3)

	pH nach Extraktion	± STAW	Referenz	± STAW
pH = 8	7,4	0,2	7,1	0,3
pH = 8 + NaCl	7,3	0,1	6,5	0,4

3.1.4 [N₁₈₈₈][HNA]

3.1.4.1 Extraktionseffizienz

Bei der Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA] zeichnet sich ein sehr unterschiedliches Bild (Tab.11). So zeigt sich das alle Extraktionen im sauren Bereich um pH= 3 sehr gering ausfielen. Die Ausnahme stellt hierbei Neodym, bei welchen noch immerhin 48,1% erreicht werden konnten. Sehr gut konnte Holmium in beiden Fällen bei pH= 8 extrahiert werden, wo über 90% erreicht werden konnten. Praseodym zeigte beim Zusatz von NaCl wieder dasselbe Problem wie schon zuvor mit den Platin Standard, wodurch keine Ergebnisse gesammelt werden konnten. Ohne NaCl konnte für Praseodym, wie auch für Neodym, sehr gute Extraktionseffizienzen von über 80% erreicht werden. Ytterbium und Europium konnten ähnlich gute Ergebnisse nur durch NaCl Zusatz erreichen.

Tabelle 11: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [N₁₈₈₈][HNA] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2; pH=2,9 (n=3). (n.a.= nicht auswertbar; n.a.[‡] = nicht auswertbar durch die TXRF.)

	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
Ho pH=3,3	n.a.	-
Ho pH=8,0	99,3	0,1
Ho pH=8,0 +NaCl	92,7	2,6
Pr pH=3,2	16,7	5,2
Pr pH=8,0	85,5	2,5
Pr pH=8,0 +NaCl	n.a. [‡]	-
Nd pH=3,3	48,1	16,5
Nd pH=8,0	86,9	3,9
Nd pH=8,0 +NaCl	70,8	3,7
Eu pH=3,3	25,3	4,7
Eu pH=8,0	67,6	7,6
Eu pH=8,0 +NaCl	78,8	2,9
Yb pH=2,9	2,1	2,5
Yb pH=8,0	9,8	3,1
Yb pH=8,0 +NaCl	80	1,7

Graphisch zusammengefasst sind die auswertbaren Ergebnisse in Abbildung 9.

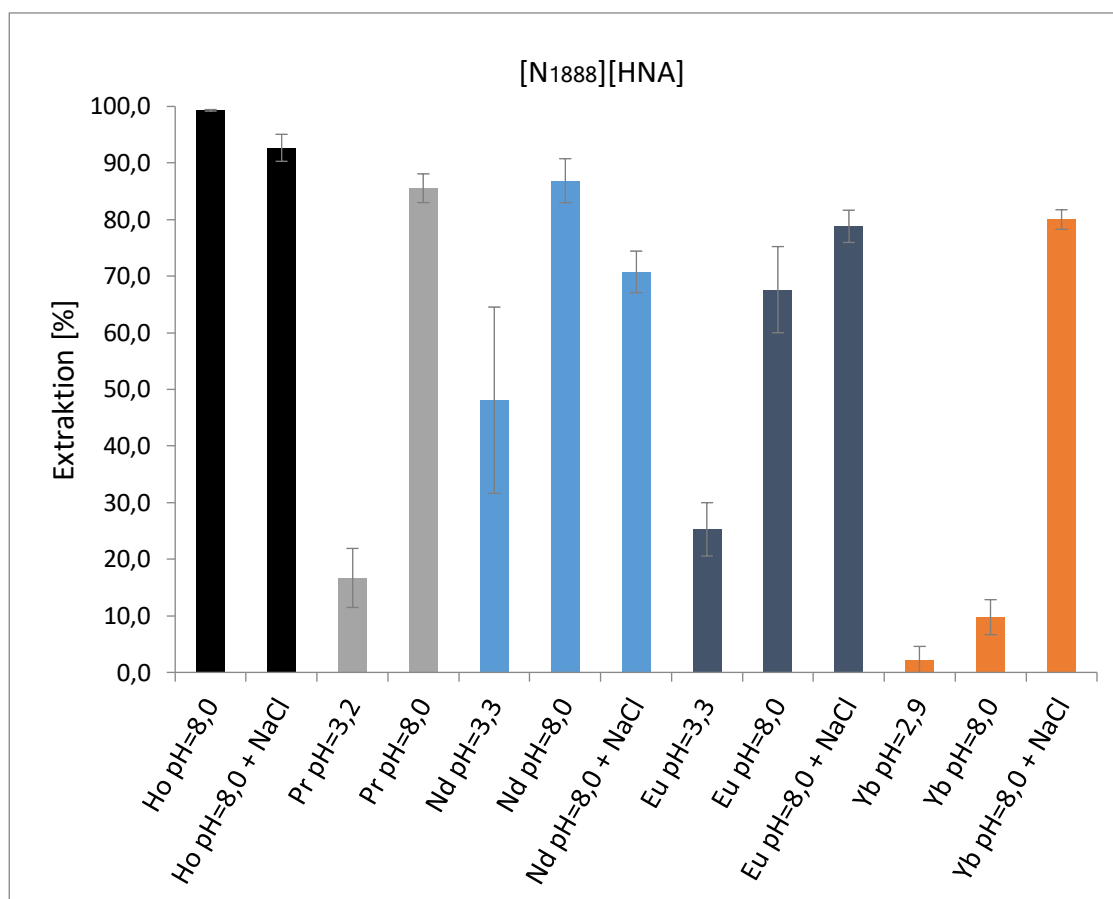


Abbildung 9: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [N1888][HNA] (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).

3.1.4.2 Leaching

In Tabelle 12 sind die Werte für das Leaching angemerkt. Hierbei zu erwähnen ist, dass jene Werte nun alle unter 1% sind und somit um ein Vielfaches geringer als von den vorangegangenen ILs. Durch die geringen Werte, zwischen 0,3-0,7% unterscheidet sich das Leaching zwischen den Proben nur gering, wobei Neodym und Europium die höchsten Werte liefern.

Tabelle 12: Leachinganteil von [N1888][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2 und pH=2,9.(n=3)

	Leaching [%]	± STAW [%]
Ho pH=3,3	0,5	0,02
Ho pH=8,0	0,24	0,02
Ho pH=8,0 +NaCl	0,35	0,01
Pr pH=3,2	0,54	0,00
Pr pH=8,0	0,36	0,00
Pr pH=8,0 +NaCl	0,38	0,01
Nd pH=3,3	0,59	0,01
Nd pH=8,0	0,76	0,03
Nd pH=8,0 +NaCl	0,38	0,01
Eu pH=3,3	0,65	0,00
Eu pH=8,0	0,62	0,00
Eu pH=8,0 +NaCl	0,39	0,02
Yb pH=2,9	0,57	0,07
Yb pH=8,0	0,38	0,01
Yb pH=8,0 +NaCl	0,39	0,00

Die zuvor genannten Ergebnisse sind graphisch in Abbildung 10 gegenübergestellt.

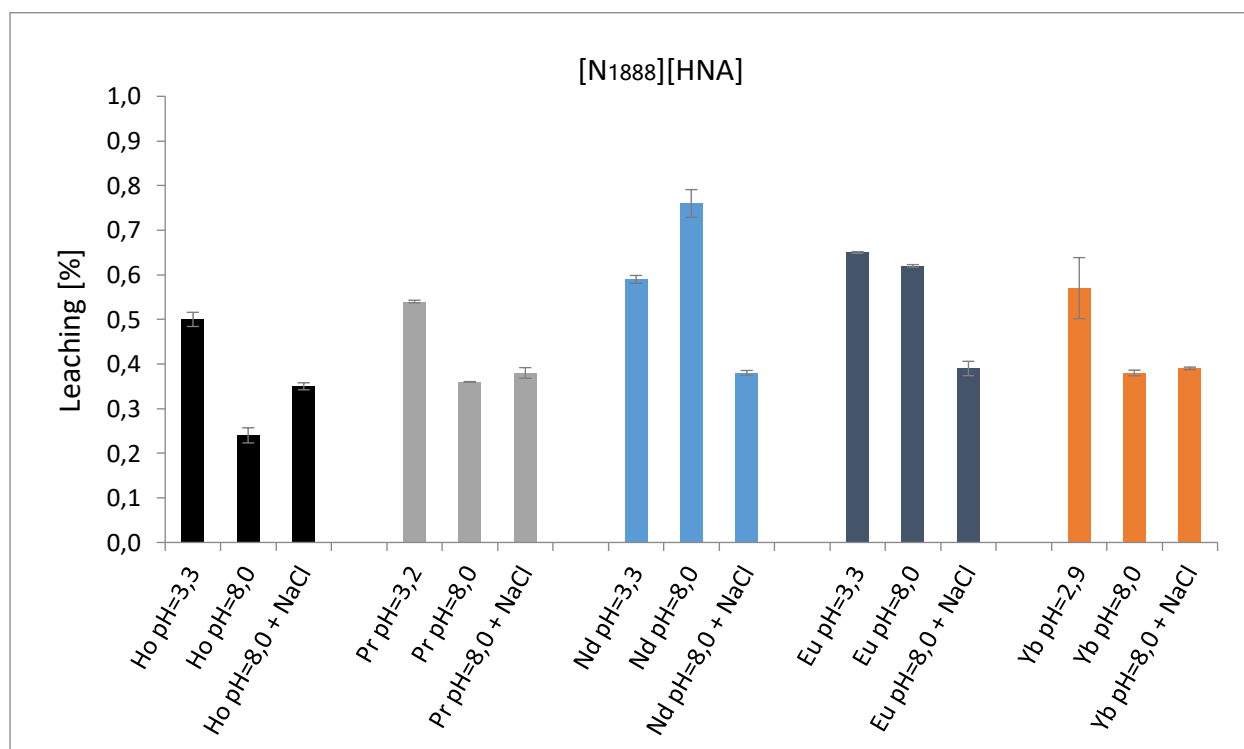


Abbildung 10: Vergleich des Leachings für [N1888][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.1.4.3 pH-Wert

Die Proben, welche zuvor auf einen sauren pH-Wert um die 3 eingestellt wurden zeigen nach der Extraktion eine starke Erhöhung auf pH=6. Bei den anderen Proben, welche auf pH = 8

eingestellt wurden, steigt jener mit zugesetztem NaCl deutlich stärker an als jener ohne (Tab.13).

Tabelle 13: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach der Extraktion mit [N1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)

	pH nach Extraktion	± STAW	Referenz	± STAW
pH = 3,2	6,1	0,6	3,9	0,4
pH = 8	7,5	0,5	7,1	0,3
pH = 8 + NaCl	8,3	0,2	6,5	0,4

3.1.5 [P₁₈₈₈][HNA]

3.1.5.1 Extraktionseffizienz

Die ermittelte Extraktionseffizienz für [P₁₈₈₈][HNA] wird in Tabelle 14 aufgeführt. Hier zeigt sich, dass bereits im sauren Bereich, im Gegensatz zu den vorherigen ILs, teilweise sehr gute Extraktionseffizienzen für Ytterbium mit 91,8%, sowie etwas niedriger Neodym mit 67,9% und Europium mit 63%. Die höchste Effizienz der Extraktion erreichten die Lösungen ohne NaCl Zusatz. Wobei noch anzumerken ist, dass bei Holmium und Praseodym mit NaCl keine Ergebnisse erzielt werden konnten, da der Platin Standard zu wenige counts lieferte.

Tabelle 14: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [P₁₈₈₈][HNA] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2; pH=2,9 (n=3). (n.a.= nicht auswertbar; n.a.[‡] = nicht auswertbar durch TXRF.)

	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
Ho pH=3,3	46,2	2,0
Ho pH=8,0	68,6	5,5
Ho pH=8,0 +NaCl	n.a. [‡]	-
Pr pH=3,2	24,4	5,4
Pr pH=8,0	97,5	0,4
Pr pH=8,0 +NaCl	n.a. [‡]	-
Nd pH=3,3	67,9	5,9
Nd pH=8,0	91,8	1,2
Nd pH=8,0 +NaCl	48,5	7,8
Eu pH=3,3	63,0	3,6
Eu pH=8,0	99,3	0,1
Eu pH=8,0 +NaCl	73,0	5,2
Yb pH=2,9	91,8	1,4
Yb pH=8,0	91,4	2,1
Yb pH=8,0 +NaCl	n.a.	-

Die auswertbaren Ergebnisse aus Tabelle 14 werden in Abbildung 11 graphisch zusammengefasst.

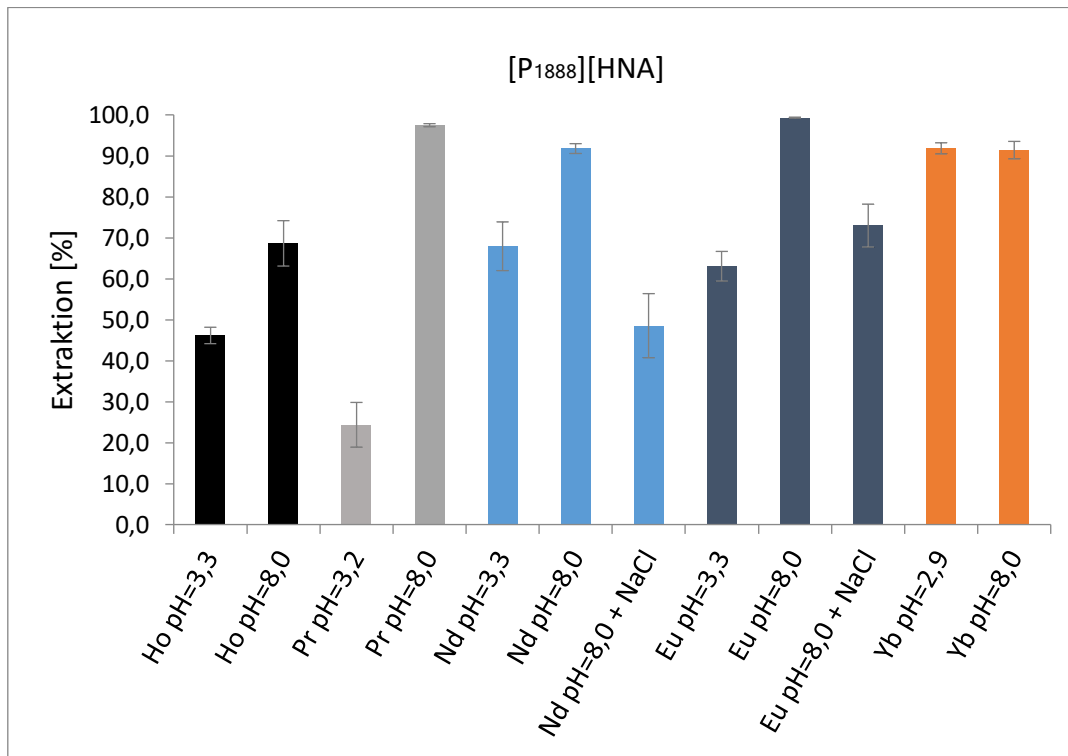


Abbildung 11: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [P1888][HNA] (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.1.5.2 Leaching

Das Leaching zeigt sehr niedere Werte und übersteigt nicht 0,55% (Tab. 15). Außerdem lässt sich feststellen, dass die Werte für jene Proben mit NaCl Zusatz mehr als das Doppelte ergeben im Gegensatz zur rein wässrigen Lösung. Die Ausnahme ist hierbei Holmium, bei welchen der Anteil des Leachings sich kaum von den unterschiedlichen Bedingungen unterscheidet.

Tabelle 15: Leachinganteil von [P1888][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2 und pH=2,9.(n=3)

	Leaching [%]	± STAW [%]
Ho pH=3,3	0,39	0,05
Ho pH=8,0	0,36	0,00
Ho pH=8,0 +NaCl	0,43	0,02
Pr pH=3,2	0,15	0,00
Pr pH=8,0	0,19	0,01
Pr pH=8,0 +NaCl	0,50	0,01
Nd pH=3,3	0,15	0,01
Nd pH=8,0	0,17	0,00
Nd pH=8,0 +NaCl	0,54	0,01
Eu pH=3,3	0,20	0,00
Eu pH=8,0	0,15	0,01
Eu pH=8,0 +NaCl	0,48	0,00
Yb pH=2,9	0,21	0,00
Yb pH=8,0	0,20	0,00
Yb pH=8,0 +NaCl	0,51	0,00

In Abbildung 12 werden die Mittelwerte des Leachings gegenübergestellt.

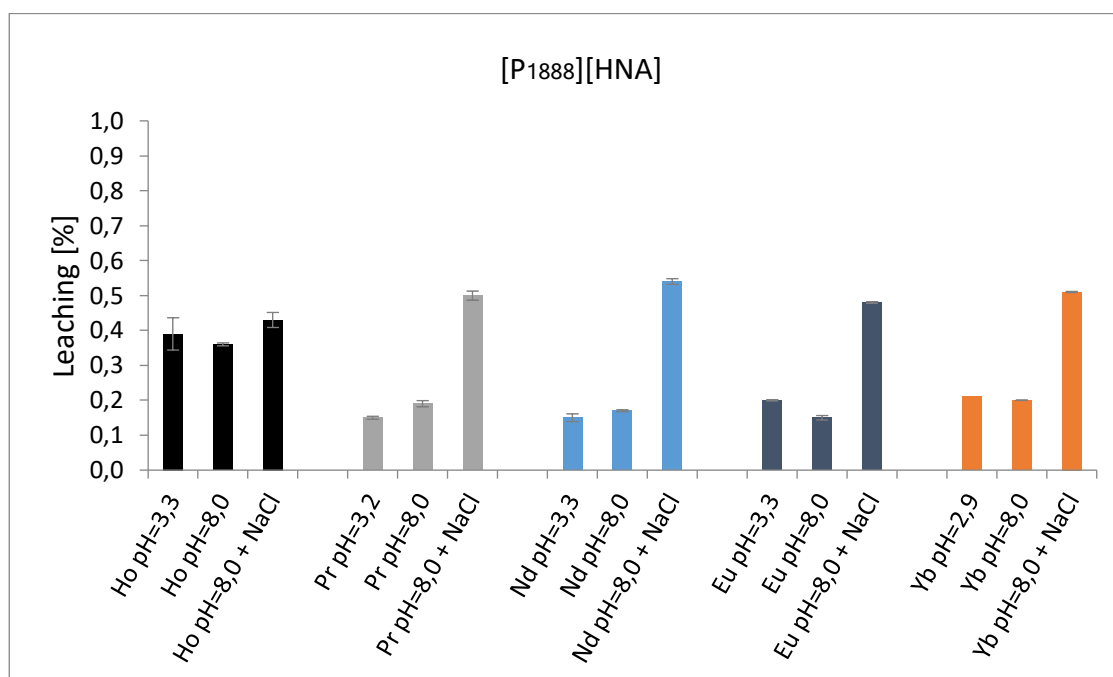


Abbildung 12: Vergleich des Leachings für [P1888][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.1.5.3 pH-Wert

Die in Tabelle 16 gezeigten pH-Werte zeigen, dass jene Proben bei pH=8 in der aquatischen Lösung kaum eine Änderung aufweisen in Bezug auf die Referenz. Hingegen bei Zusatz von NaCl zu einem stärkeren Anstieg führen. Bei den Proben im sauren Bereich ist auch ein Anstieg zu verzeichnen, dieser bleibt aber bei pH=4,8 noch im sauren Bereich.

Tabelle 16: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach der Extraktion mit [P1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)

	pH nach Extraktion	± STAW	Referenz	± STAW
pH = 3,2	4,8	0,3	3,9	0,4
pH = 8	7,0	0,5	7,1	0,3
pH = 8 + NaCl	7,7	0,2	6,5	0,4

3.1.6 [P₆₆₆₁₄][HNA]

3.1.6.1 Extraktionseffizienz

Die Extraktion mit [P₆₆₆₁₄][HNA](Tab.17) führte zu vielen nicht auswertbaren Ergebnissen, welche keine Hinweise auf eine mögliche Extraktion liefern konnten. So zeigte sich, dass mit NaCl Zusatz bei Holmium, Neodym, Europium und Ytterbium gute Extraktionseffizienzen von über 75% erzielt werden. Ohne NaCl Zusatz gelang dies nur bei Praseodym mit 88,7%. Unter

sauren Bedingungen konnten nur für Europium und Ytterbium Ergebnisse gewonnen werden, welche aber durch die niedere Extraktionseffizienz kaum nennenswert sind.

Tabelle 17: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [P66614][HNA] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2; pH=2,9 (n=3). n.a.= nicht auswertbar; n.a.[‡] = nicht auswertbar durch TXRF.

	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
Ho pH=3,3	n.a.	-
Ho pH=8,0	n.a.	-
Ho pH=8,0 +NaCl	86,5	2,6
Pr pH=3,2	n.a.	-
Pr pH=8,0	88,7	4,3
Pr pH=8,0 +NaCl	n.a. [‡]	-
Nd pH=3,3	n.a.	-
Nd pH=8,0	n.a.	-
Nd pH=8,0 +NaCl	83,1	4,2
Eu pH=3,3	3,3	1,0
Eu pH=8,0	n.a.	-
Eu pH=8,0 +NaCl	94,3	1,4
Yb pH=2,9	6,9	2,3
Yb pH=8,0	n.a.	-
Yb pH=8,0 +NaCl	77,9	2,5

Zusammengefasst sind die auswertbaren Ergebnisse in Abbildung 13.

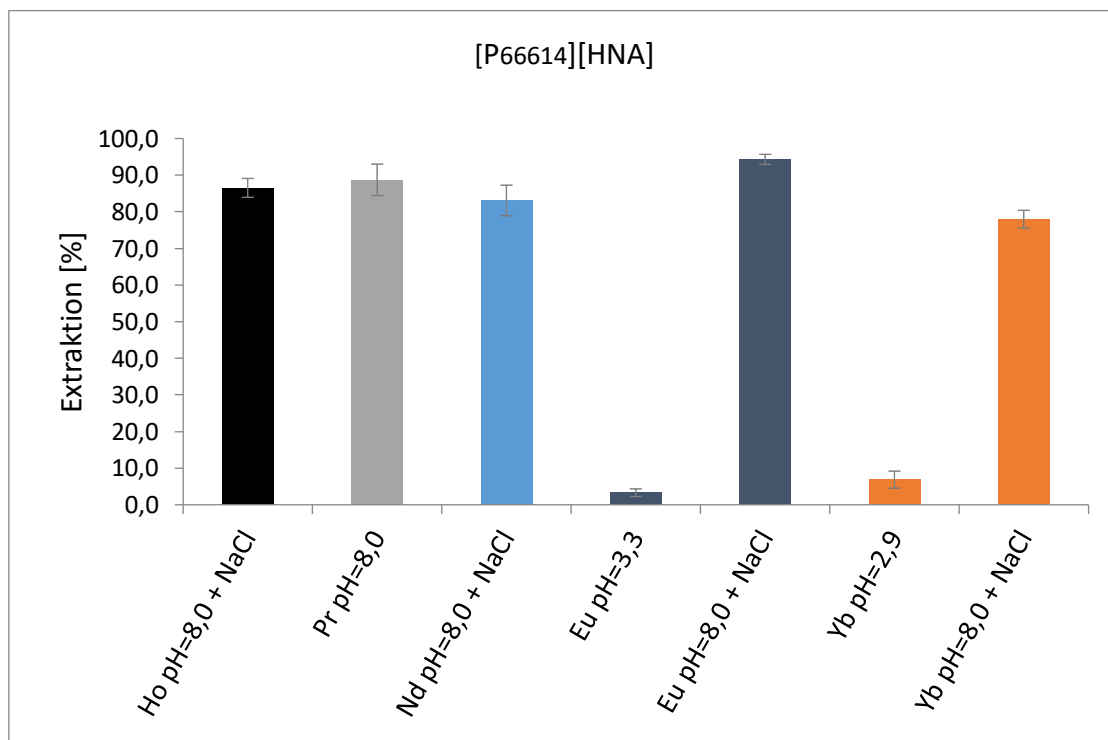


Abbildung 13: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [P66614][HNA] (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.1.6.2 Leaching

Das Leaching ist auch hier wieder niedrig, wie in Tabelle 18 ersichtlich. Den höchsten Wert ergab Neodym bei pH=8 mit 0,63%.

Tabelle 18: Leachinganteil von [P66614][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2 und pH=2,9 .(n=3)

	Leaching [%]	± STAW [%]
Ho pH=3,3	0,45	0,02
Ho pH=8,0	0,41	0,02
Ho pH=8,0 +NaCl	0,20	0,01
Pr pH=3,2	0,33	0,00
Pr pH=8,0	0,25	0,00
Pr pH=8,0 +NaCl	0,22	0,01
Nd pH=3,3	0,37	0,01
Nd pH=8,0	0,63	0,03
Nd pH=8,0 +NaCl	0,21	0,01
Eu pH=3,3	0,36	0,00
Eu pH=8,0	0,48	0,00
Eu pH=8,0 +NaCl	0,25	0,02
Yb pH=2,9	0,35	0,07
Yb pH=8,0	0,31	0,01
Yb pH=8,0 +NaCl	0,21	0,00

Die Werte aus Tabelle 18 sind in Abbildung 14 graphisch dargestellt.

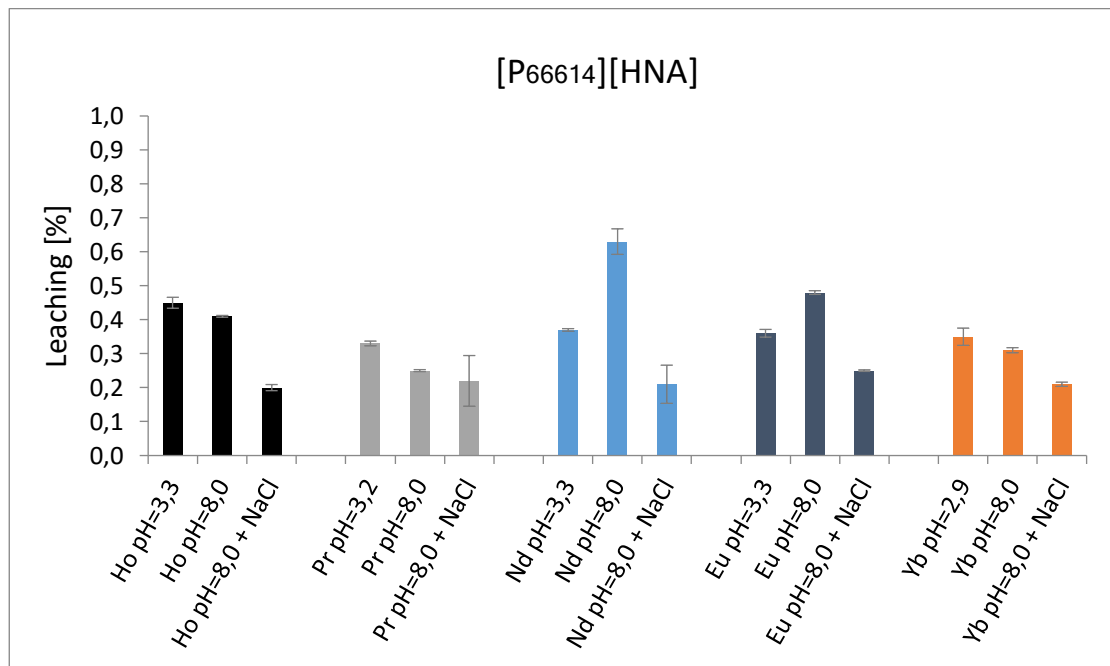


Abbildung 14: Vergleich des Leachings für [P66614][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.1.6.3 pH-Wert

In Tabelle 19 sind die pH-Wert Änderungen aufgelistet, wobei auffallend zu den vorherigen ILs, der pH-Wert nach der Extraktion in allen Fällen abnimmt und in den sauren Bereich übergeht. Dabei verzeichnen jene Lösungen bei pH=8 den größten Abfall auf pH=3,9 im Vergleich zur Referenz pH=7,1.

Tabelle 19: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach der Extraktion mit [P66614][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)

	pH nach Extraktion	± STAW	Referenz	± STAW
pH = 3,2	3,3	0,1	3,9	0,4
pH = 8	3,9	1,0	7,1	0,3
pH = 8 + NaCl	5,3	0,3	6,5	0,4

3.2 Zeitabhängige Extraktion

Durch das 24h Screening konnte festgestellt werden, dass die [HNA]-basierenden Ionischen Flüssigkeiten die besten Extraktionseffizienz, bei gleichzeitig niedrigstem Leaching erreichen konnten. Somit ist es in Folge am sinnvollsten jene genauer zu untersuchen. Dafür wurden jene Ionischen Flüssigkeiten und Metalle verwendet, welche nach 24h Extraktionseffizienzen von über 80% lieferten. Nun sollen in den zeitabhängigen Extraktionen (1h, 2h und 4h) ermittelt werden, nach welcher Zeitdauer bereits gute Werte erreichbar sind und welche der drei [HNA]-basierenden Ionischen Flüssigkeiten ein geeigneter Vertreter für das jeweilige zu untersuchende Metall darstellen würde.

3.2.1 Praseodym

3.2.1.1 Extraktionseffizienz

In Tabelle 20 werden die Zeitversuche mit den Werten aus den 24h-Screening Versuchen verglichen. Hierbei ist zu erkennen, dass [N1888][HNA] nach 4h die höchste Effizienz aufweist. [P1888][HNA] liefert bereits nach 2h schon Ergebnisse über 90% und steigert sich in Folge nur mehr minimal. Bei [P66614][HNA] konnte nach 4h noch nichts extrahiert werden.

Tabelle 20: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3)

IL	Zeit	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
[N1888][HNA]	1h	69,1	15,7
	2h	74,3	6,3
	4h	87,5	3,6
	24h	85,5	2,5
[P1888][HNA]	1h	79,0	3,5
	2h	94,6	1,5
	4h	96,0	0,7
	24h	97,5	0,4
[P66614][HNA]	1h	0,0	-
	2h	0,0	-
	4h	0,0	-
	24h	88,7	4,3

In Abbildung 15 ist der zeitliche Verlauf der Extraktion von Praseodym mit [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] im Vergleich dargestellt.

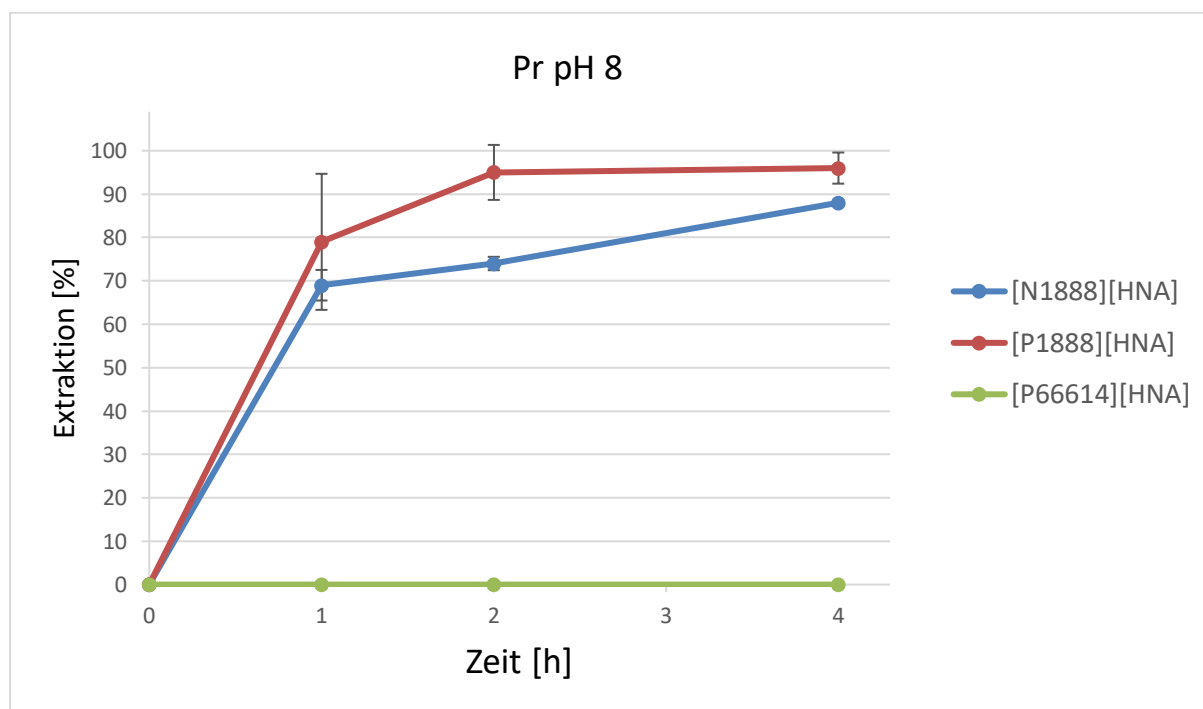


Abbildung 15: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h, 2h und 4h von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

Die Extraktionseffizienz für die Feed-Lösung mit Praseodym und 30 g/L NaCl wird in Tabelle 21 aufgezeigt. Hierbei wurde nur [P66614][HNA] verwendet, da diese ILs als einzige nennenswerte Ergebnisse nach 24h liefern konnte und hier bereits nach 4h eine Extraktionseffizienz von 87% erreicht.

Tabelle 21: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n=3)

IL	Zeit	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	1h	71,6	7,9
	2h	71,6	4,6
	4h	87,2	9,1
	24h	91,9	2,7

In Abbildung 16 wird der zeitliche Verlauf der Extraktion von Praseodym mit [P₆₆₆₁₄][HNA] und 30 g/L NaCl dargestellt.

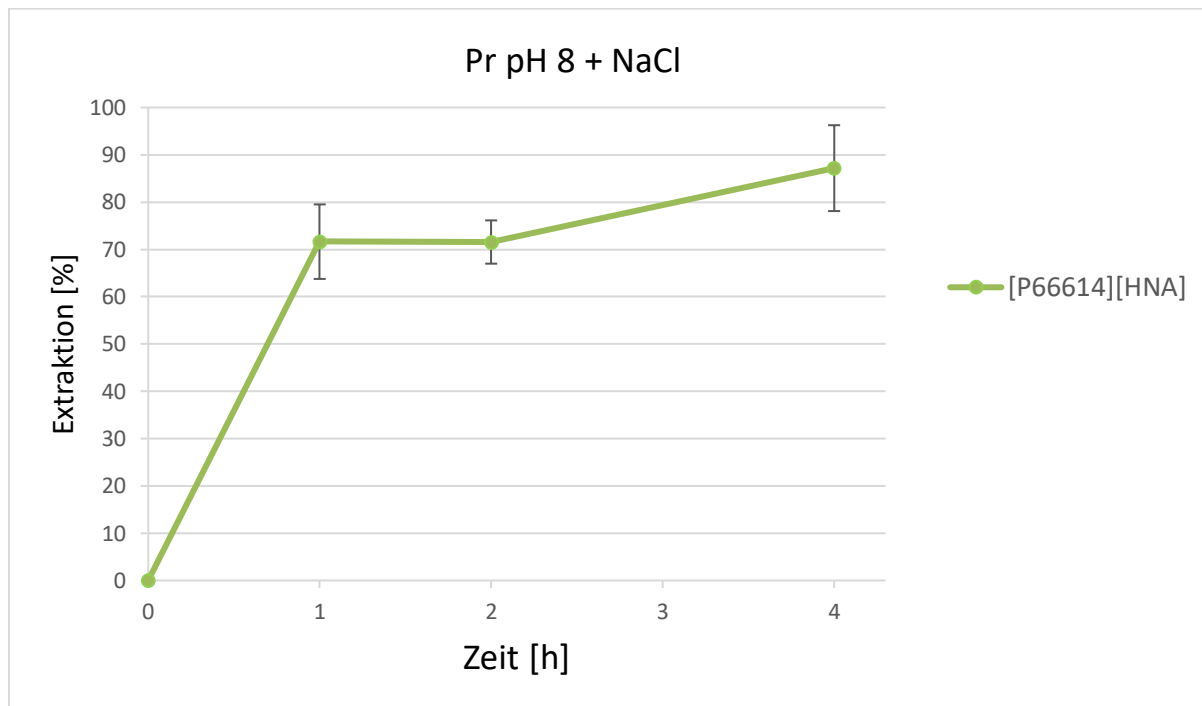


Abbildung 16: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h, 2h und 4h von [P₆₆₆₁₄][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.2.1.2 Leaching

Das Leaching (Tab. 22) von [N₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] sind in der ähnlichen Größenordnung, wobei ersteres über den zeitlichen Verlauf leicht ansteigt und letzteres leicht sinkt. Für [P₁₈₈₈][HNA] ergeben sich im Vergleich die niedrigsten Werte. Deren zeitlicher Verlauf umreist eine Spanne von 0,11% bis hin zu 19%.

Tabelle 22: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3)

IL	Zeit	Leaching [%]	± STAW [%]
[N1888][HNA]	1h	0,33	0,01
	2h	0,31	0,01
	4h	0,36	0,00
	24h	0,36	0,00
[P1888][HNA]	1h	0,11	0,01
	2h	0,14	0,01
	4h	0,12	0,01
	24h	0,19	0,00
[P66614][HNA]	1h	0,40	0,01
	2h	0,36	0,01
	4h	0,36	0,00
	24h	0,30	0,01

Abbildung 17 zeigt graphisch den zeitlichen Verlauf des Leachings von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA].

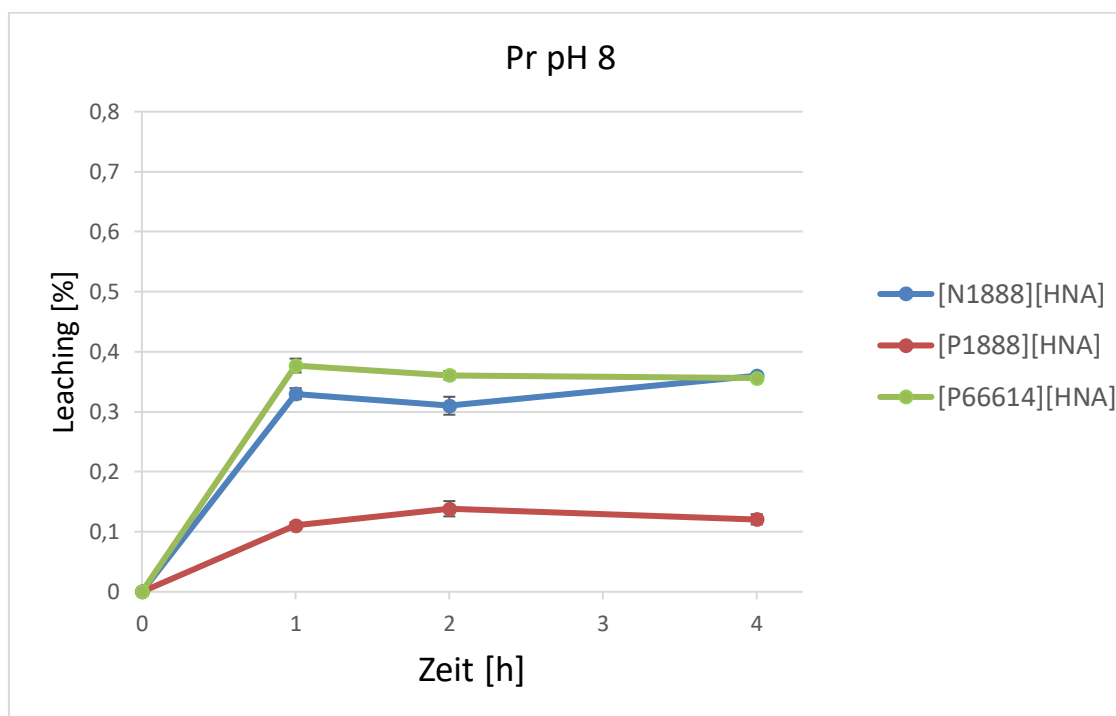


Abbildung 17: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD)

Das Leaching von [P66614][HNA] für die Feed-Lösung mit Praseodym und 30 g/L NaCl (Tab. 23) unterscheidet sich in den ersten 4h kaum, verdoppelt sich aber fast nach einem Zeitraum von 24h.

Tabelle 23: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3)

IL	Zeit	Leaching [%]	± STAW [%]
[P66614][HNA]	1h	0,15	0,02
	2h	0,14	0,01
	4h	0,15	0,02
	24h	0,24	0,00

Der zeitliche Verlauf wird in Abbildung 18 graphisch dargestellt, wobei ersichtlich ist, dass sich das Leaching in den ersten 4h kaum ändert.

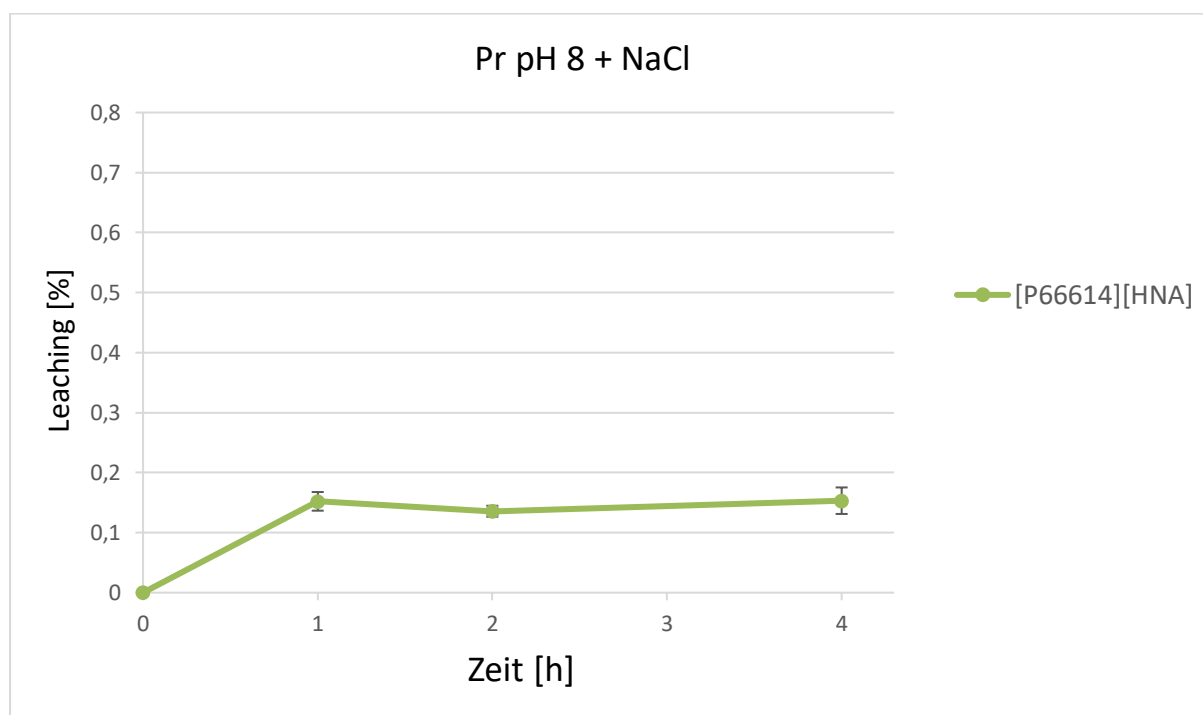


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD)

3.2.1.3 pH-Wert

Der pH-Wert bei der Extraktion (Tab. 24) mit [N1888][HNA] steigt, im Vergleich zur Referenz, in der ersten Stunde an auf pH=8,6 und ändert sich im weiteren zeitlichen Verlauf kaum. Auch bei [P1888][HNA] ergibt sich ein ähnliches Bild insofern, dass auch hier nach der ersten Stunde bereits ein Anstieg auf pH=7,7 im Vergleich zur Referenz zu beobachten ist und sich im weiteren Verlauf kaum ändert. [P66614][HNA] unterscheidet sich von den anderen ILs da der pH-Wert nach der ersten Stunde im sauren Bereich liegt und im zeitlichen Verlauf von pH=3,6 hin, zu pH=5,7 ansteigt. Im Vergleich dazu die Feed-Lösung mit 30 g/L NaCl und derselben ILs (Tab. 25) zeigte einen weniger starken Abfall des pH-Werts auf pH=5 und ändert sich im zeitlichen Verlauf kaum.

Tabelle 24: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)

Pr pH 8								
	24h	± STAW	4h	± STAW	2h	± STAW	1h	± STAW
[N1888][HNA]	8,6	0,2	8,4	0,1	7,7	0,1	8,6	0,1
[P1888][HNA]	8,3	0,3	7,6	0,1	7,2	0,1	7,7	0,1
[P66614][HNA]	5,7	0,3	3,7	0,0	3,7	0,0	3,6	0,0
Referenz	6,8	0,0	6,1	0,1	6,5	0,0	6,9	0,1

Tabelle 25: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [P66614][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; -[‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4 h)

Pr pH 8 + NaCl								
	24h	± STAW	4h	± STAW	2h	± STAW	1h	± STAW
[P66614][HNA]	5,4	0,0	5,5	0,0	5,5	0,0	5,0	0,5
Referenz	6,3	0,5	6,1	0,0	- [‡]	- [‡]	- [‡]	- [‡]

3.2.2 Neodym

3.2.2.1 Extraktionseffizienz

Für [N1888] [HNA] konnte ein Extraktionseffizienz >90% bereits nach 2h erfasst werden. [P1888][HNA] erreicht jene nach 4h, dafür aber um 2% höher. Beiden ist gemeinsam, dass deren Extraktionseffizienz nach 24h absinkt (Tab. 26).

Tabelle 26: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Neodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3)

IL	Zeit	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
[N1888][HNA]	1h	73,0	9,8
	2h	92,4	1,0
	4h	94,5	0,9
[P1888][HNA]	1h	71,5	3,9
	2h	88,7	1,5
	4h	96,5	1,0

In Abbildung 19 wird im graphischen Verlauf nochmals ersichtlich, dass sich die unterschiedlichen Extraktionseffizienzen kaum unterscheiden.

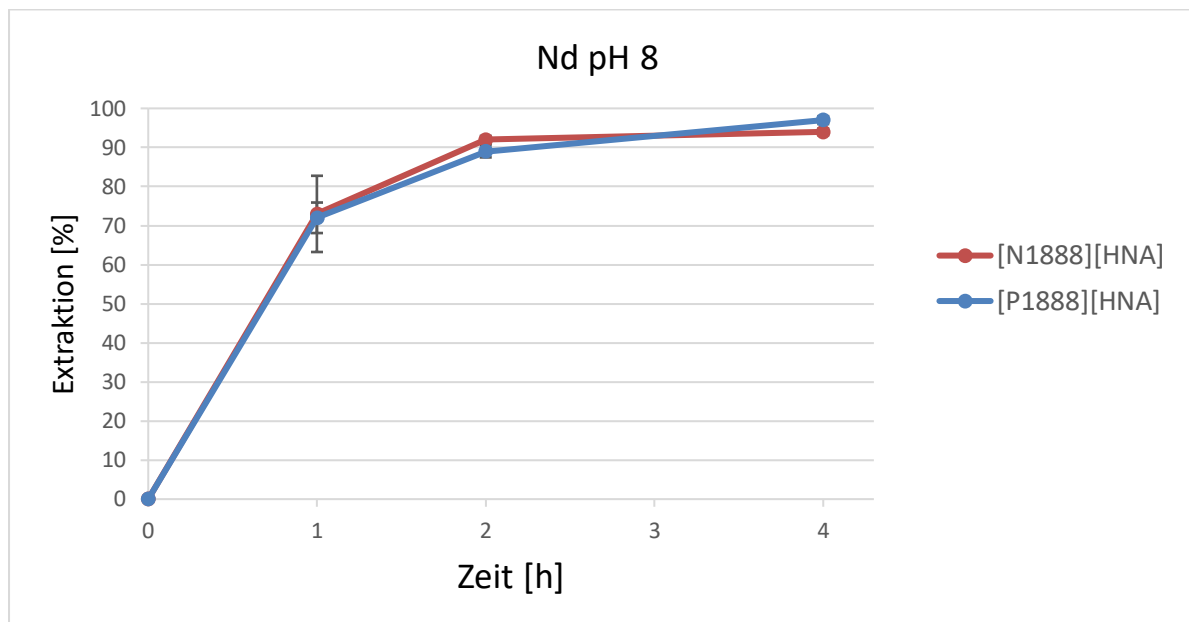


Abbildung 19: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Neodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).

3.2.2.2 Leaching

In Tabelle 28 zeigt sich für [N₁₈₈₈][HNA], dass das Leaching bereits nach der ersten Stunde einen Wert erreicht, welcher über die nächsten 2 bis 4h sehr ähnlich bleibt. Erst nach 24h ergibt sich fast eine Verdopplung des Anfangswertes. Im Vergleich dazu, verzeichnet [P₁₈₈₈][HNA] generell niedrigere Werte, welche sich auch über die gemessenen Zeitabstände kaum ändern.

Tabelle 27: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Neodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3)

IL	Zeit	Leaching [%]	$\pm$ STAW [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	1h	0,36	0,01
	2h	0,41	0,01
	4h	0,41	0,02
[P ₁₈₈₈][HNA]	1h	0,09	0,00
	2h	0,10	0,00
	4h	0,13	0,01

Dass [P₁₈₈₈][HNA] ein niedrigeres Leaching über die ersten 4h als [N₁₈₈₈][HNA] aufweist, wird in Abbildung 20 nochmals ersichtlich.

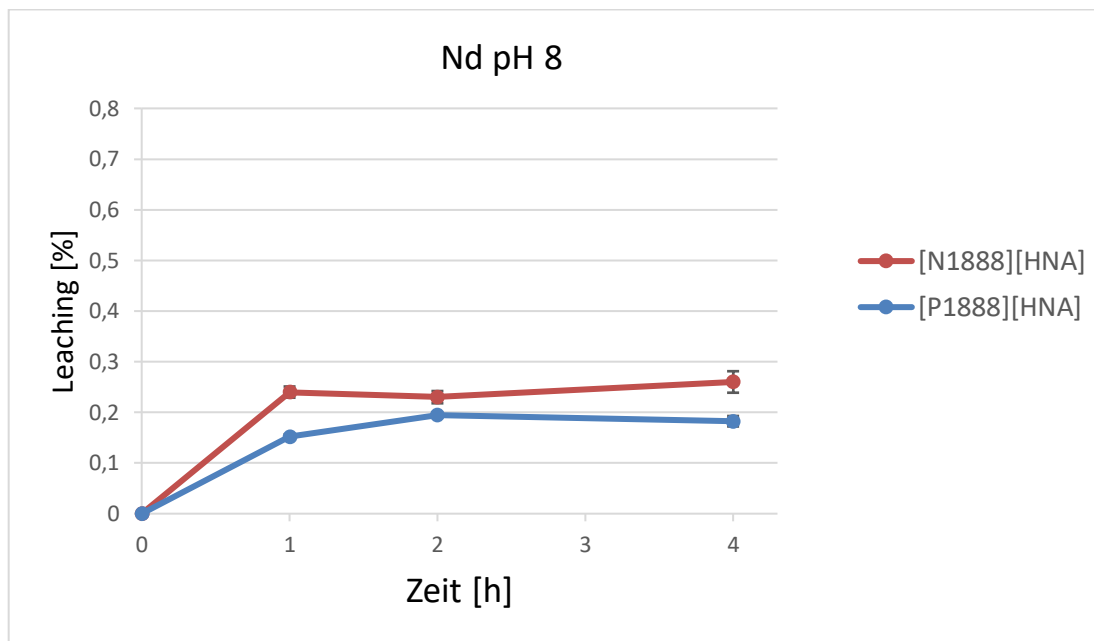


Abbildung 20: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Neodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD)

3.2.2.3 pH-Wert

Der Vergleich der pH-Werte (Tab. 28) zeigt, dass diese sich über die Zeit kaum verändern und sich die Unterschiede eher in den verschiedenen verwendeten ILs ergeben. So führt die Verwendung von [N1888][HNA] zu einem höheren pH-Wert Anstieg als [P1888][HNA], im Vergleich zur Referenz.

Tabelle 28: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA] und [P1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)

Nd pH 8								
	24h	$\pm$ STAW	4h	$\pm$ STAW	2h	$\pm$ STAW	1h	$\pm$ STAW
[N1888][HNA]	8,6	0,0	8,8	0,1	8,3	0,1	8,5	0,1
[P1888][HNA]	7,8	0,1	7,7	0,2	7,4	0,2	7,5	0,2
Referenz	7,6	0,1	6,7	0,0	6,7	0,0	6,6	0,1

3.2.3 Europium

3.2.3.1 Extraktionseffizienz

Für die Extraktion von Europium (Tab. 29) wurde noch ein zusätzlicher Zeitintervall gewählt, da bereits nach 1h gute Ergebnisse erzielt werden konnten und somit das Interesse vorlag zu untersuchen wie groß die Extraktionseffizienz nach einer halben Stunde ist. Für [N1888][HNA] bedeutet dies, dass nach einer halben Stunde schon fast 50% extrahiert wurden, was [P1888][HNA] nicht leisten konnte. Im weiteren Verlauf konnte [N1888][HNA] nicht mehr mit [P1888][HNA] gleichziehen, da diese nach 2h bereits >90% extrahierte und nach 24h jenes

Ergebnis noch steigern konnte. [N₁₈₈₈][HNA] konnte jene Leistung nicht erzielen und verzeichnete nach 24h sogar eine Abnahme der Extraktionseffizienz.

Tabelle 29: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N₁₈₈₈][HNA] und [P₁₈₈₈][HNA] für Europium in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3)

IL	Zeit	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	0,5h	43,3	8,8
	1h	68,6	12,3
	2h	87,8	9,0
	4h	88,8	6,2
[P ₁₈₈₈][HNA]	0,5h	35,9	4,2
	1h	87,7	2,1
	2h	93,9	2,0
	4h	97,2	0,8

In Abbildung 21 werden die Vorteile, bezüglich der Geschwindigkeit und der Effizienz der ablaufenden Extraktion, von [P₁₈₈₈][HNA] gegenüber [N₁₈₈₈][HNA] ersichtlich.

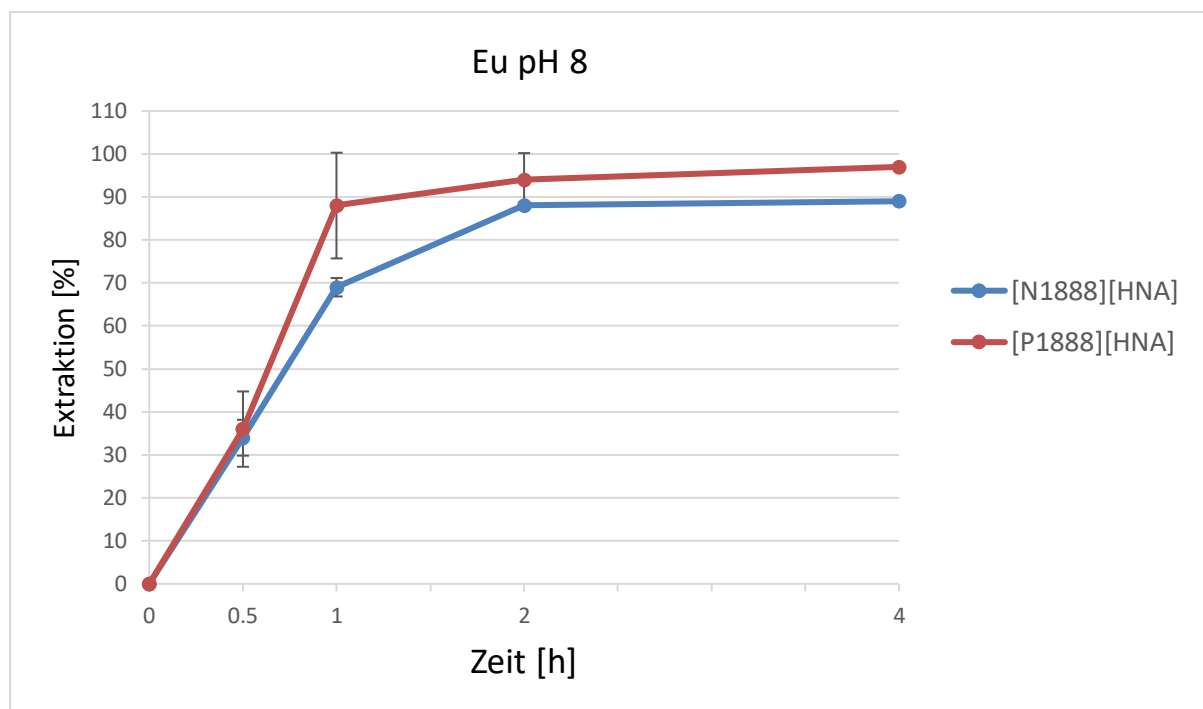


Abbildung 21: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 0,5h; 1h; 2h und 4h von [N₁₈₈₈][HNA] und [P₁₈₈₈][HNA] für Europium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

Die Feed-Lösung mit Europium und 30 g/L NaCl (Tab. 30) stellt einen vergleichbaren Fall wie zuvor beim Praseodym mit NaCl Zusatz dar. Auch in diesem Fall erzielte nur [P₆₆₆₁₄][HNA] signifikante Ergebnisse. Nach einer Stunde wurden bereits fast 50% erreicht, welche sich nach 4h noch zu ca. 85% steigern konnten. Nach 24h konnte zwar noch mehr extrahiert werden, jedoch ist dies nur mehr ein schwacher Anstieg, im Vergleich zu den Anfangsstunden.

Tabelle 30: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [P66614][HNA] für Europium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3).

IL	Zeit	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
[P66614][HNA]	1h	48,9	7,7
	2h	77,9	14,9
	4h	85,4	3,8

Dies zeigt sich auch in Abbildung 22, welche in den ersten 2h einen starken Anstieg der Extraktionseffizienz anzeigt und anschließend flacher wird.

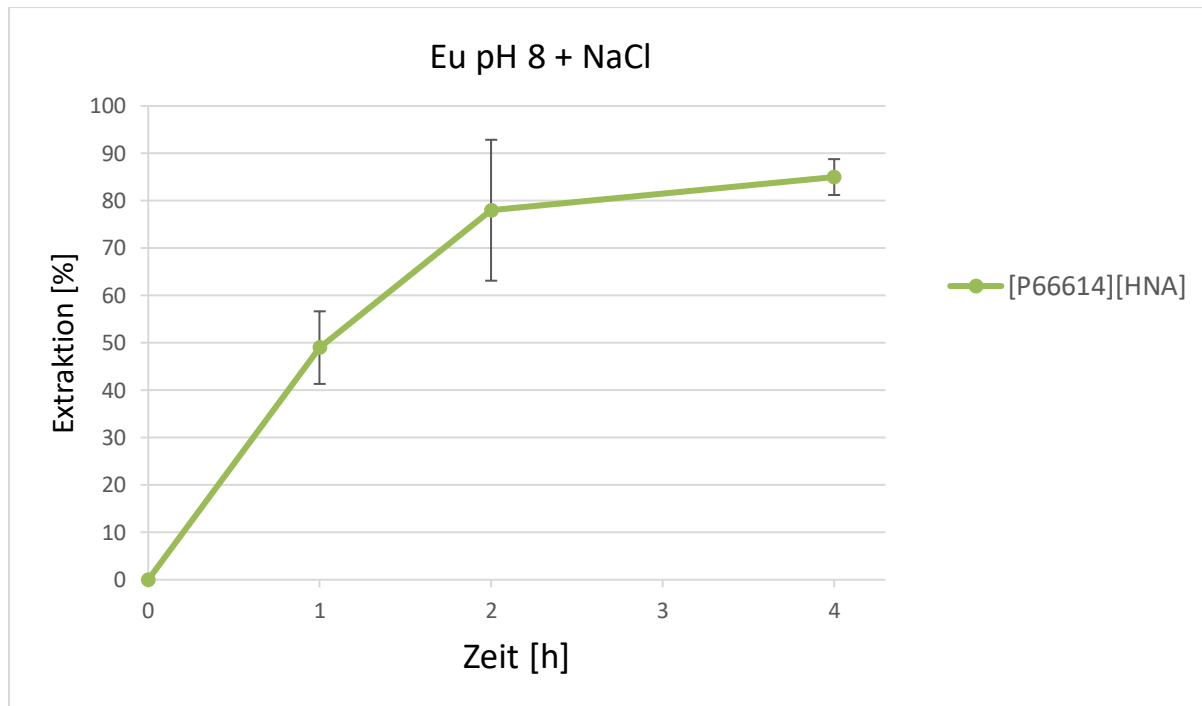


Abbildung 22: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [P66614][HNA] für Europium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.2.3.2 Leaching

[P₁₈₈₈][HNA] zeigt generell ein niedrigeres Leaching als [N₁₈₈₈][HNA] (Tab. 31). Betrachtet man zusätzlich noch den zeitlichen Verlauf, so lässt sich erkennen, dass [P₁₈₈₈][HNA] im Bereich der 24 h ein relativ gleichbleibendes Leaching aufweist, hingegen zeigt [N₁₈₈₈][HNA] mit zunehmender Dauer eine Steigerung des Leachings.

Tabelle 31: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Europium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3)

IL	Zeit	Leaching [%]	± STAW [%]
[N1888][HNA]	0,5h	0,21	0,01
	1h	0,36	0,01
	2h	0,35	0,01
	4h	0,33	0,01
[P1888][HNA]	0,5h	0,09	0,00
	1h	0,14	0,00
	2h	0,14	0,01
	4h	0,13	0,00

In Abbildung 23 ist das Leaching von [P1888][HNA] und [N1888][HNA] gegen die Zeit aufgetragen. Hierbei ist gut ersichtlich, dass [P1888][HNA] in den ersten 4 h ein deutlich niedrigeres Leaching aufweist als [N1888][HNA].

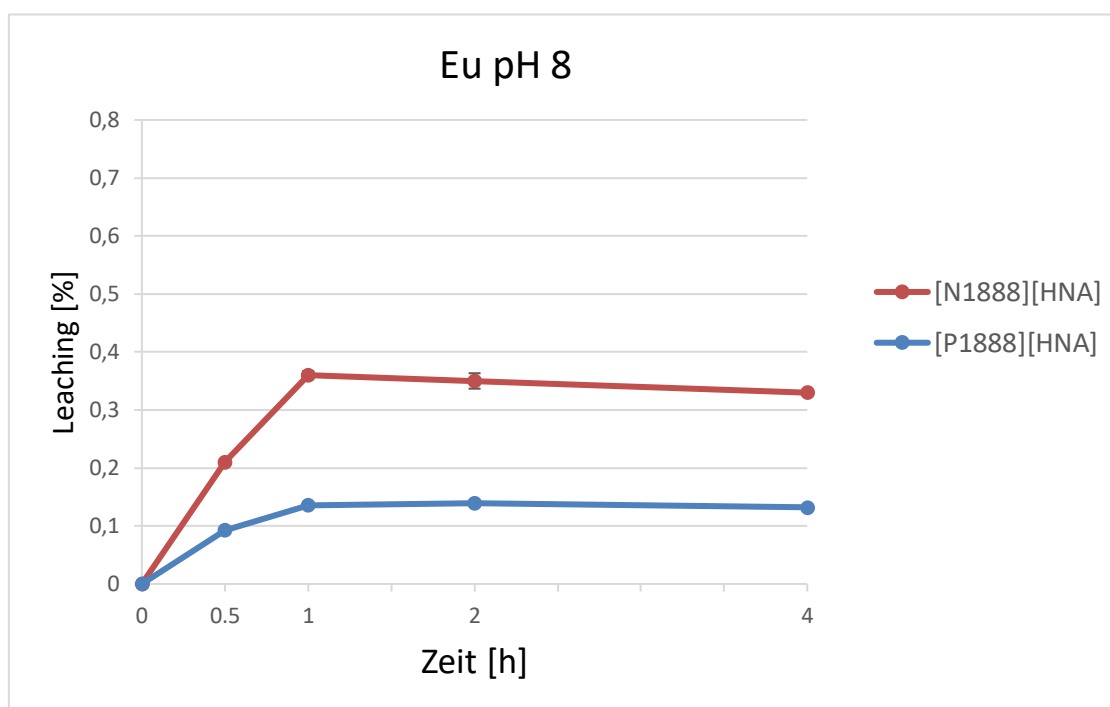


Abbildung 23: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Europium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD)

Das Leaching von [P66614][HNA] für die Feed-Lösung mit Europium und 30 g/L NaCl (Tab. 32) ist vergleichbar niedrig wie jenes von [P1888][HNA] (Abb. 23), mit dem Unterschied, dass erstere in den ersten 4h leicht abnimmt, nach 24 h sich aber verdoppelt.

Tabelle 32: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [P66614][HNA] für Europium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3)

IL	Zeit	Leaching [%]	± STAW [%]
[P66614][HNA]	1h	0,16	0,01
	2h	0,13	0,01
	4h	0,10	0,01

Abbildung 24 zeigt das Leaching im Verlauf von 4 h, wobei ersichtlich wird, dass dieses nach 1 h ansteigt, im Weiteren aber wieder abnimmt.

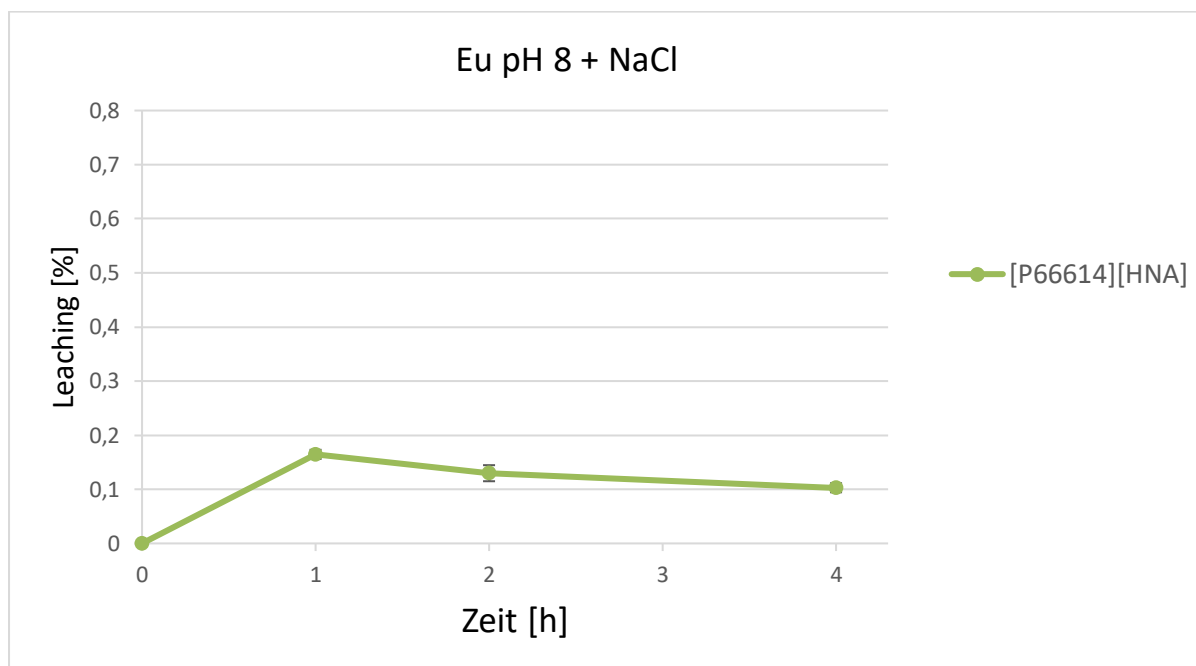


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [P66614][HNA] für Europium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD)

3.2.3.3 pH-Wert

In Tabelle 33 und 33 sind die pH-Werte nach den zeitabhängigen Extraktionen aufgelistet. Hierbei lässt sich feststellen, dass der pH-Wert, bei der Verwendung von [N₁₈₈₈][HNA], in den ersten vier Stunden kontinuierlich ansteigt und nach 24 h wieder auf den Wert absinkt, welcher bereits nach einer halben Stunde gemessen wurde. Bei der Verwendung von [P₁₈₈₈][HNA] lässt sich erkennen, dass sich der pH-Wert über die Zeit kaum ändert und relativ konstant bleibt. [P66614][HNA], die Feed-Lösung mit 30 g/L NaCl, zeigt über den zeitlichen Verlauf kaum Änderungen des pH-Wertes und bleibt relativ konstant im sauren Bereich, im Vergleich zur Referenz.

Tabelle 33: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA] und [P1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; -‡ = gleicher Referenzwert wie bei 4h)

Eu pH 8										
	24h	± STAW	4h	± STAW	2h	± STAW	1h	± STAW	0.5h	± STAW
[N1888][HNA]	7,7	0,2	8,7	0,1	8,1	0,1	7,8	0,2	7,8	0,0
[P1888][HNA]	7,3	0,1	7,4	0,2	7,3	0,1	7,3	0,1	7,0	0,0
Referenz	6,7	0,1	6,6	0,1	-‡	-‡	-‡	-‡	6,7	0,0

Tabelle 34: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [P66614][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; -‡ = gleicher Referenzwert wie bei 4 h)

Eu pH 8 + NaCl									
	24h	± STAW	4h	± STAW	2h	± STAW	1h	± STAW	
[P66614][HNA]	5,6	0,0	5,5	0,1	5,4	0,1	5,7	0,1	
Referenz	6,2	0,0	6,3	0,0	-‡	-‡	-‡	-‡	

3.2.4 Holmium

3.2.4.1 Extraktionseffizienz

Die Extraktionseffizienz (Tab. 35) von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] zeigt, dass zu Beginn, nach einer halben Stunde, ähnliche Größenordnungen vorliegen. [P1888][HNA] erreicht nach 2 h bereits Effizienzen von >90%, [N1888][HNA] erst nach 4h. Nach 24h unterscheiden sich die Extraktionseffizienzen sehr deutlich, denn während [N1888][HNA] auf Werte über 99% kommt, sinken jene für [P1888][HNA] sehr stark auf unter 70%.

Tabelle 35: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Holmium in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3)

IL	Zeit	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
[N1888][HNA]	0,5h	44,9	19,7
	1h	76,5	3,2
	2h	78,8	3,4
	4h	90,6	4,7
[P1888][HNA]	0,5h	45,5	4,1
	1h	84,8	0,6
	2h	95,5	0,6
	4h	92,1	7,8

Die ersten 4 h der Extraktion werden in Abb. 25 verglichen. Hier gut zu erkennen, dass sich die beiden ILs nach einer halben Stunde und nach 4h sehr ähnlich verhalten und nach 1h und 2h

auseinander gehen, wobei ersichtlich wird, dass [P₁₈₈₈][HNA] deutlich besser extrahiert als [N₁₈₈₈][HNA].

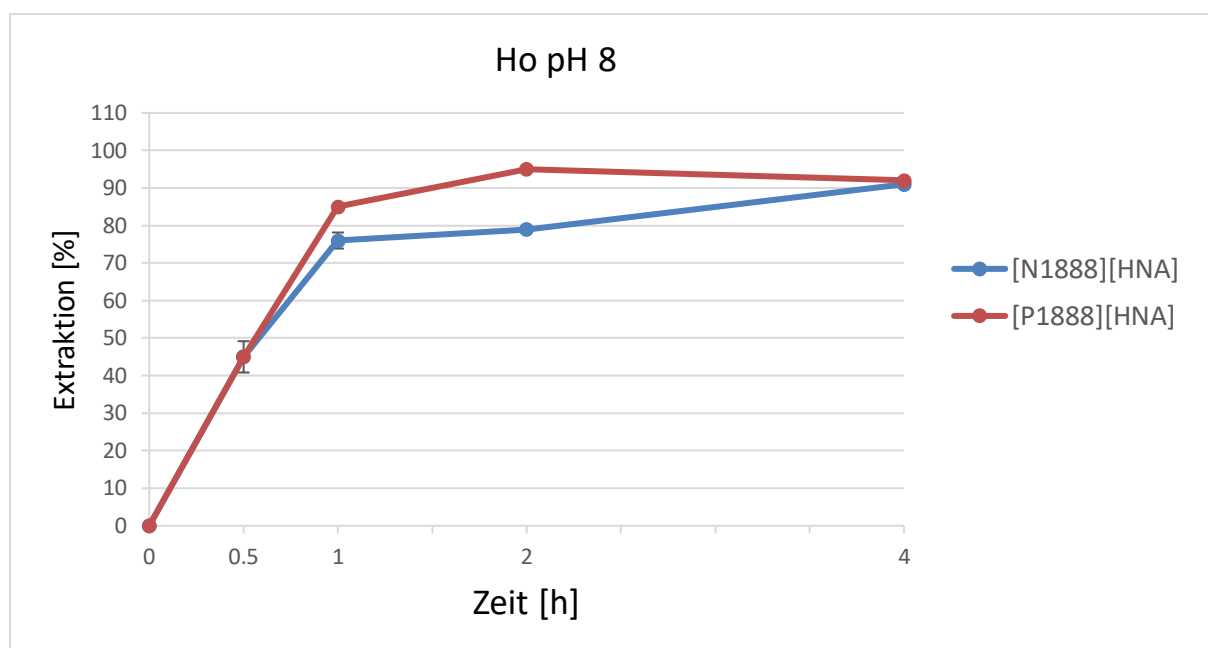


Abbildung 25: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 0,5h; 1h; 2h und 4h von [N₁₈₈₈][HNA] und [P₁₈₈₈][HNA] für Holmium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

Die Ergebnisse der Extraktionseffizienz für die Feed-Lösung mit Holmium und 30 g/L NaCl sind in Tab. 36 abgebildet. Für [N₁₈₈₈][HNA] und [P₁₈₈₈][HNA] wurden sehr gute Ergebnisse erzielt, da bereits nach 2 h Werte über 90% erreicht werden konnten. Erstere ILs bleibt in weiterer Folge der Stundenversuche in den erfassten Werten fast konstant. Letztere nimmt stetig zu und erreicht nach 24 h Werte von 97,4%. [P₆₆₆₁₄][HNA] extrahiert nach 1 h über 80%, kann aber im weiteren Verlauf nicht mit den anderen beiden ILs in ihrer Effizienz mithalten.

Tabelle 36: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Holmium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3).

IL	Zeit	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	1h	81,3	5,5
	2h	91,1	2,2
	4h	92,2	2,1
[P ₁₈₈₈][HNA]	1h	79,2	5,4
	2h	94,8	1,2
	4h	95,1	1,8
[P ₆₆₆₁₄][HNA]	1h	55,1	6,6
	2h	81,8	10,5
	4h	84,1	11,0

Abbildung 26 zeigt den graphischen Vergleich der drei ILs [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] nach 1h, 2h und 4h.

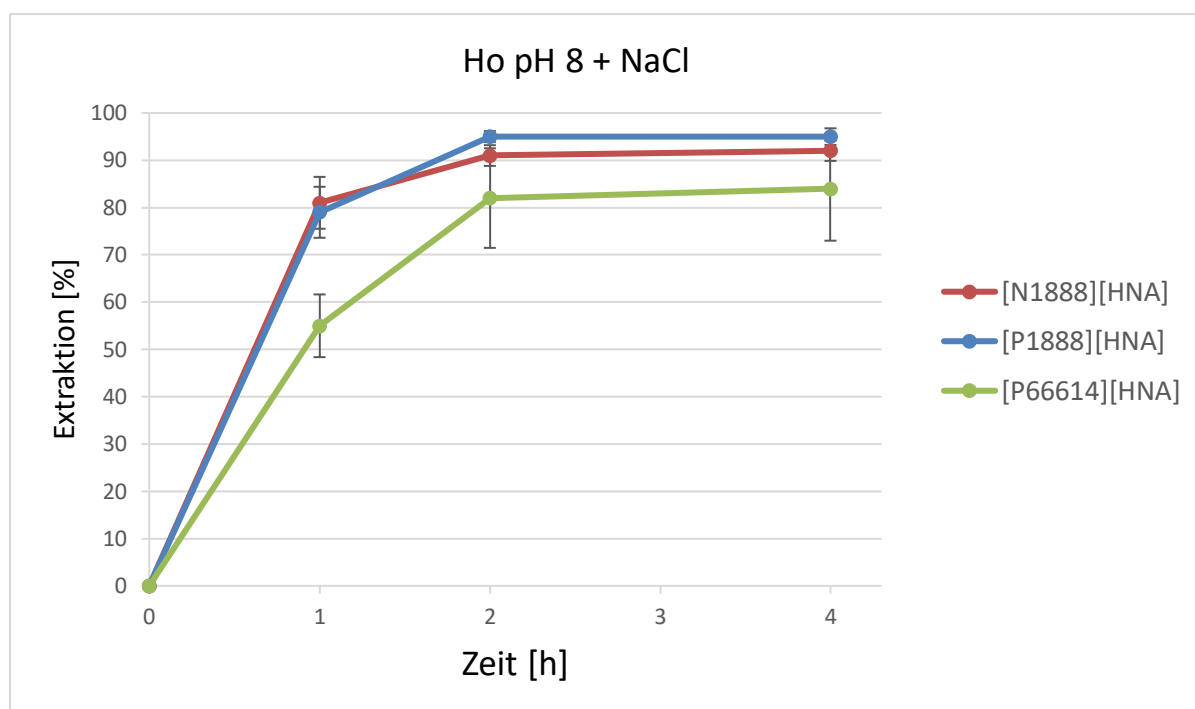


Abbildung 26: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h, 2h und 4h von [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Holmium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD).

3.2.4.2 Leaching

In Tabelle 37 wird das Leaching für [N₁₈₈₈][HNA] und [P₁₈₈₈][HNA] angeführt. Hierbei zeigen beide ILs Ähnlichkeiten in den ersten 4h, da bis dahin die Werte relativ konstant bleiben, wobei anzumerken ist, dass [P₁₈₈₈][HNA] deutlich niedrigere Werte aufweist. Nach 24 h zeichnet sich jedoch ein anderes Bild, da das Leaching von [P₁₈₈₈][HNA] stark zunimmt und jenes von [N₁₈₈₈][HNA] abnimmt und sich somit den Werten der ersten halben Stunde angleicht.

Tabelle 37: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [N₁₈₈₈][HNA] und [P₁₈₈₈][HNA] für Holmium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3)

IL	Zeit	Leaching [%]	± STAW [%]
[N ₁₈₈₈][HNA]	0,5h	0,23	0,01
	1h	0,35	0,01
	2h	0,33	0,00
	4h	0,35	0,02
[P ₁₈₈₈][HNA]	0,5h	0,08	0,00
	1h	0,10	0,01
	2h	0,13	0,00
	4h	0,12	0,01

Das Leaching im Verlauf der unterschiedlichen Extraktionszeiten wird in Abbildung 27 verglichen.

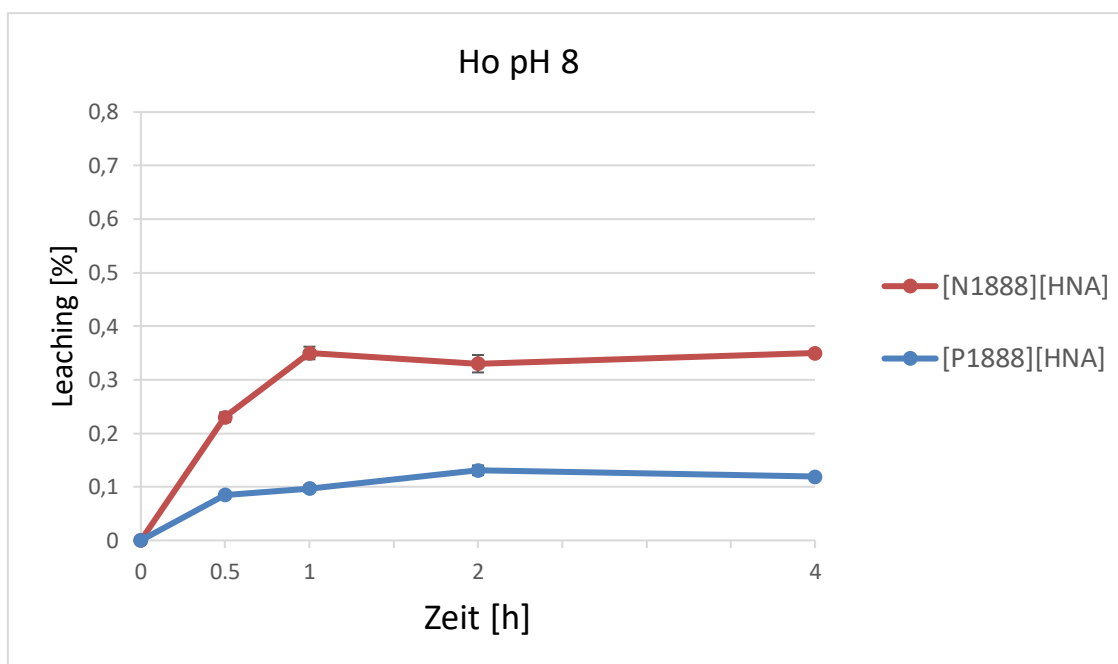


Abbildung 27: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Holmium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD)

Beim Zusatz von 30 g/L NaCl zur Feed-Lösung zeigten sich für [N1888][HNA] und [P1888][HNA] höhere Werte des Leachings im Vergleich zu jenen ohne NaCl (Tab. 38). [P66614][HNA] weist im Vergleich das niedrigste Leaching auf und ändert sich im Laufe der verschiedenen Extraktionszeiten kaum.

Tabelle 38: Zeitlicher Verlauf des Leachings von von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Holmium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3)

IL	Zeit	Leaching [%]	$\pm$ STAW [%]
[N1888][HNA]	1h	0,29	0,00
	2h	0,41	0,01
	4h	0,42	0,01
[P1888][HNA]	1h	0,25	0,02
	2h	0,37	0,01
	4h	0,39	0,02
[P66614][HNA]	1h	0,10	0,01
	2h	0,14	0,03
	4h	0,16	0,02

In Abbildung 28 wird nochmals deutlich, dass [N1888][HNA] und [P1888][HNA] sehr ähnlich in

Verlauf und Höhe des Leachings sind. [P₆₆₆₁₄][HNA] grenzt sich hierbei von den vorher genannten mit niedrigeren Werten ab.

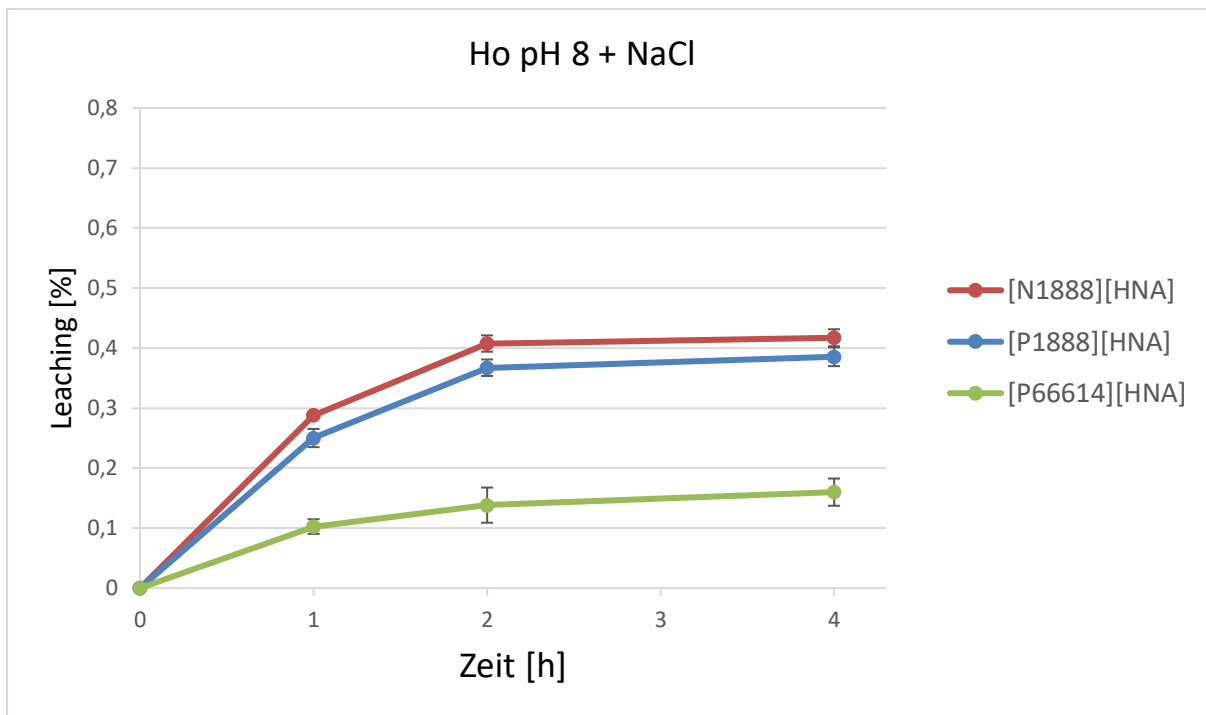


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf des Leachings [N₁₈₈₈][HNA], [P₁₈₈₈][HNA] und [P₆₆₆₁₄][HNA] für Holmium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD)

3.2.4.3 pH-Wert

Für die Feed-Lösung mit Holmium bei pH=8 (Tab. 39) lässt sich feststellen, dass [N₁₈₈₈][HNA] im Vergleich zur Referenz basischer wird. Interessanterweise fällt hingegen nach 24 h der pH-Wert auf 5,7 stark ab. Für [P₁₈₈₈][HNA] zeigt sich ein ähnliches Bild was den Verlauf betrifft. Im Gesamten ist der pH-Wert jedoch nur marginal höher als jener der Referenz. Für die Feed-Lösung mit Holmium bei pH=8 und 30 g/L NaCl (Tab. 40) verhält sich der pH-Wert mit [N₁₈₈₈][HNA] ähnlich wie zuvor, mit dem Unterschied, dass jener nach 24 h nicht abfällt. Nach der Extraktion mit [P₁₈₈₈][HNA] zeigt sich kaum eine Änderung des pH-Werts im Vergleich zur Referenz, erst nach 24 h lässt sich eine Erhöhung in den basischen Bereich feststellen. Die Extraktion mit [P₆₆₆₁₄][HNA] führt zu einem pH-Wert Abfall in den sauren Bereich, welcher in den ersten 4 h relativ konstant zwischen 5,4 und 5,7 bleibt, jedoch nach der 24 h Extraktion auf 4,5 abfällt.

Tabelle 39: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA] und [P1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; -[‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4h)

Ho pH 8										
	24h	± STAW	4h	± STAW	2h	± STAW	1h	± STAW	0.5h	± STAW
[N1888][HNA]	5,7	0,1	8,4	0,1	7,5	0,1	8,5	0,1	8,2	0,0
[P1888][HNA]	6,3	0,0	7,6	0,1	7,4	0,1	7,4	0,1	7,0	0,0
Referenz	7,0	0,1	7,0	0,1	- [‡]	- [‡]	6,8	0,0	6,7	0,0

Tabelle 40: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; -[‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4 h)

Ho pH 8 + NaCl									
	24h	± STAW	4h	± STAW	2h	± STAW	1h	± STAW	
[N1888][HNA]	7,9	0,0	8,1	0,1	8,2	0,1	7,7	0,2	
[P1888][HNA]	7,2	0,0	6,6	0,1	6,5	0,0	6,4	0,0	
[P66614][HNA]	4,5	0,0	5,4	0,1	5,5	0,1	5,7	0,1	
Referenz	6,7	0,1	6,5	0,0	- [‡]	- [‡]	6,5	0,1	

3.2.5 Ytterbium

3.2.5.1 Extraktionseffizienz

Die Extraktionseffizienz von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] gegenüber Ytterbium sind in Tabelle 41 aufgelistet. [N1888][HNA] zeigt sein Maximum der Extraktionseffizienz nach 2h mit über 85%, nach 4h fällt dieser leicht ab, bis schließlich nach 24h die Extraktionseffizienz auf unter 10% sehr stark absinkt. Im Unterschied dazu können mit [P1888][HNA] nach 2h fast 90% extrahiert werden, wobei der Wert noch ansteigt nach 4h auf 92,7%. Nach 24h ändert sich dies nur minimal.

Tabelle 41: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Ytterbium in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3)

IL	Zeit	Extraktionseffizienz [%]	± STAW [%]
[N1888][HNA]	1h	61,6	7,8
	2h	85,8	2,7
	4h	84,1	0,7
[P1888][HNA]	1h	67,6	1,7
	2h	88,4	2,2
	4h	92,7	1,8

In Abbildung 29 ist erkennbar, dass die Extraktionseffizienz von $[N_{1888}][HNA]$ nach 2 h bereits beginnt abzunehmen, hingegen jene von $[P_{1888}][HNA]$ ansteigt.

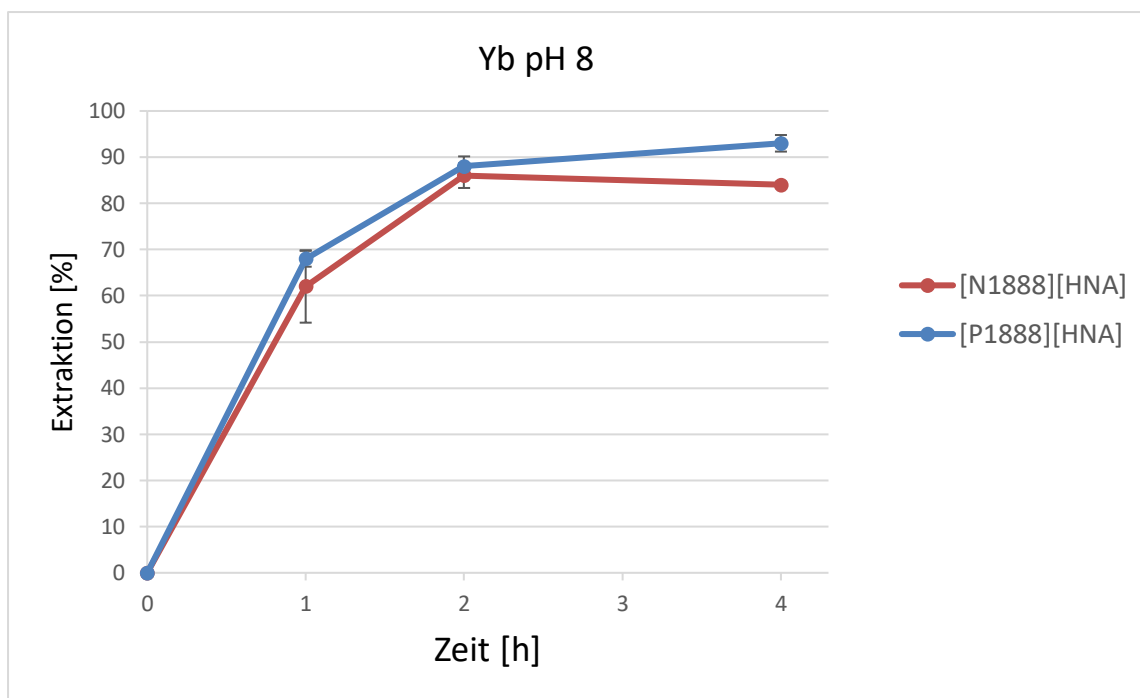


Abbildung 29: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h, 2h und 4h von $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$ für Ytterbium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).

3.2.5.2 Leaching

$[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$ zeigen auch bei der Extraktion von Ytterbium ähnliche Werte des Leachings (Tab. 42) wie schon bei den zuvor besprochenen SE. So zeigt $[N_{1888}][HNA]$ im allgemeinen höhere Werte des Leachings als $[P_{1888}][HNA]$. Außerdem ändern sich die Leaching Werte von $[P_{1888}][HNA]$ auch nach 24 h kaum, jene von $[N_{1888}][HNA]$ steigen nach 24 h leicht an.

Tabelle 42: Zeitlicher Verlauf des Leachings von $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$ für Ytterbium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3)

IL	Zeit	Leaching [%]	$\pm$ STAW [%]
$[N_{1888}][HNA]$	1h	0,24	0,02
	2h	0,23	0,00
	4h	0,26	0,01
$[P_{1888}][HNA]$	1h	0,15	0,00
	2h	0,19	0,00
	4h	0,18	0,01

Abbildung 30 zeigt den Vergleich des Leachings nach 1h, 2h und 4h der beiden ILs $[N_{1888}][HNA]$ und $[P_{1888}][HNA]$.

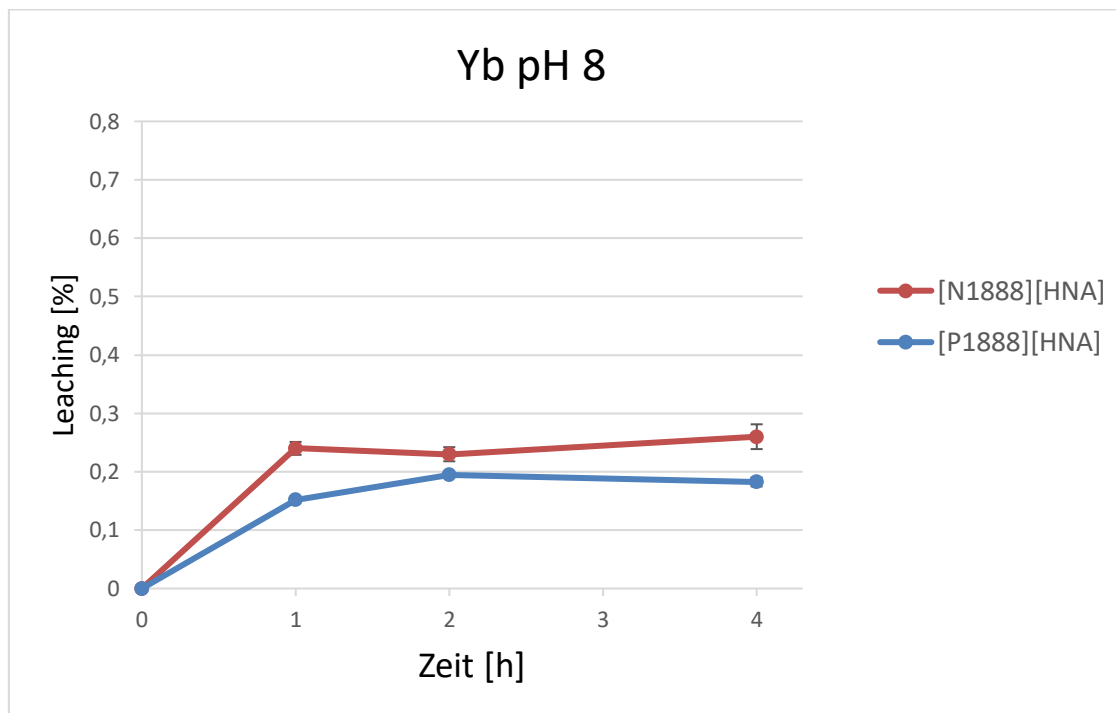


Abbildung 30: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Ytterbium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= ±SD)

3.2.5.3 pH-Wert

Die Extraktion mit [N1888][HNA] führt zu einer pH-Wert Erhöhung, im Vergleich zur Referenz, und somit in den basischen Bereich. In den ersten 4h der Extraktion bleibt der pH-Wert zwischen 8,2 - 8,3 und fällt nach 24h auf pH=7,1. Wird hingegen [P1888][HNA] verwendet bleibt in den ersten 4h der pH-Wert bei 7,6. Ist somit unweit der Referenz, und fällt nach 24h stark ab in den sauren Bereich auf pH=5,3. Im Detail sind jene Werte in Tabelle 43 angeführt.

Tabelle 43: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA] und [P1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; -[‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4h)

Yb pH 8								
	24h	± STAW	4h	± STAW	2h	± STAW	1h	± STAW
[N1888][HNA]	7,1	0,1	8,3	0,1	8,2	0,1	8,2	0,0
[P1888][HNA]	5,3	0,2	7,6	0,2	7,6	0,1	7,6	0,1
Referenz	7,7	0,1	6,9	0,1	- [‡]	- [‡]	- [‡]	- [‡]

4 Diskussion

4.1 Die Extraktionseffizienz

Die in dieser Arbeit verwendeten ILs wurden bereits in anderen Arbeiten zur Schwermetallextraktion genutzt und konnten gute bis sehr gute Ergebnisse liefern (Stojanovic et al., 2010; Fuerhacker et al., 2012; Pirkwieser et al., 2018). Dabei zeigte sich, dass Quaternäre Kationen Vorteile zu Zyklischen haben, weil erstere hydrophober sind und daher eine geringere Löslichkeit in der aquatischen Phase aufweisen (Griffin et al., 2015).

Ob nun die speziell für die Schwermetallextraktion synthetisierten [HNA]-basierenden TSILs auch Seltene Erdmetalle, aus der Gruppe der Lanthanoide, durch flüssig-flüssig Extraktion extrahieren können und zusätzlich bessere Ergebnisse, bezüglich Extraktionseffizienz (EE) und Leaching, im Vergleich zu anderen oft eingesetzten ILs liefern können, sollte im Zuge dieser Arbeit ermittelt werden.

4.1.1 Die Extraktionseffizienz verschiedener ILS in 24 h - Versuchen

Jene drei ILs mit dem Kation $[N_{1888}]$ zeigten je nach eingesetztem Anion, Zusatz von NaCl oder pH-Wert der Feed-Lösung große Unterschiede. So konnte Aliquat 336 (Anion: Cl^-) die fünf SE Pr, Nd, Eu, Ho und Yb nur in der salinischen Lösung mit 30 g/l NaCl bei pH=8 extrahieren, mit einer Extraktionseffizienz zwischen 45-57%. Mehrere mögliche Gründe aus der Literatur könnten dies erklären. Denn die Anwesenheit von NaCl kann zu einer Stabilisierung der Metalle in der Lösung führen (Herce-Sesa et al., 2017). Zudem können die Metalle Chloridkomplexe bilden, welche durch die ILs extrahiert werden, die hydrierte Form ohne NaCl-Zusatz hingegen nicht (Zhao et al., 2017). Messadi et al. (2013) erwähnt dahingehend auch, dass es durch den NaCl-Zusatz zur Abkehr vom Kationenaustausch kommt und somit die Änderung des Mechanismus zu einer erfolgreicherer Extraktion führt, da der Ionenaustausch Mechanismus stark von der Löslichkeit der ILs in der aquatischen Phase abhängt (Sun et al., 2011).

Ein ähnliches Bild zeigte sich bei $[A336][MTBA]$, da auch hier nur in salinischen Lösungen bei pH=8 eine Extraktion stattfand, mit dem Unterschied, dass mit zunehmender Ordnungszahl bessere Extraktionseffizienzen erreicht werden konnten von Pr ~20% bis zum Yb ~80%. So zeigt sich nun, dass das hydrophobere Anion zu einer Verbesserung der EE bei den Elementen Eu, Ho und Yb führt.

Am vielfältigsten einsetzbar zeigte sich jedoch das Anion [HNA]. $[N_{1888}][HNA]$ erzielte nicht nur die höchsten Extraktionseffizienzen der N-haltigen ILs, je nach Fall >90%, sondern extrahierte

sowohl in rein aquatischen als auch salinischen Lösungen. Zudem konnten auch Ergebnisse im sauren Bereich erzielt werden. Hierbei zeigte sich der Vorteil, wenn ein stark hydrophobes Anion, ausgestattet mit funktionellen Gruppen, verwendet wird.

Die drei anderen ILs zeichnen sich darin aus, dass sie alle im Kation als quaternäres Zentralatom Phosphor besitzen. $[P_{188}][BnSAC]$ zeigte ein uneinheitliches Bild, da jene ILs die Schwermetalle Ho, Pr, Nd, Eu in der aquatischen Lösung bei pH=8, Yb jedoch nur bei NaCl-Zusatz extrahiert. Dies könnte interessant sein in Bezug auf die Trennung der SE, sollten sie als Gemisch in einer Lösung vorliegen. Im Vergleich dazu zeigte $[P_{188}][HNA]$, dass mit dieser ILs unter deutlich vielfältigeren Parametern Extraktionen durchgeführt werden können. So konnte jene ILs alle getesteten Metalle und pH=8 bei rein aquatischer Feed-Lösung >70%, Nd und Eu mit NaCl-Zusatz zwischen 50-70% und alle Metalle unter sauren Bedingungen extrahieren. Wobei Letzteres erwähnenswert ist, da keine der ILs alle getesteten SE unter sauren Bedingungen extrahieren konnte. Bei $[P_{66614}][HNA]$ wurde dasselbe Anion verwendet wie zuvor, nur die Alkylkettenlänge verändert, wodurch sich die Ergebnisse der Extraktionseffizienz stark änderten. So konnte aus der rein aquatischen Feed-Lösung bei pH=8 nur mehr Pr als einziges SE extrahiert werden, dieses aber bis zu 90%. Ho, Nd, Eu und Yb konnten aus der salinischen Feed-Lösung zu 75-85% extrahiert werden, Pr jedoch gar nicht. So würde sich auch hier eine Möglichkeit aufzeigen unter welchen Bedingungen Pr von anderen SE abtrennen zu können. Eu und Yb konnten auch im sauren extrahiert werden, wobei die Extraktionseffizienz dabei unter 10% blieb und somit kaum eine Rolle spielt. Dies bestätigt mehrere Arbeiten zur Extraktion von Lanthanoiden (Rout et al., 2014; Pospiech et al., 2015, Wang et al., 2016), dass die EE durch die Erhöhung der Azidität stark abnimmt und somit die Extraktion bei niederen pH-Werten nicht sinnvoll ist. Mudring et al. (2010) stellt zudem fest, dass vielfach die Rückgewinnung des Metalls aus der ILs durch eine pH-Wert Erniedrigung ermöglicht werden kann.

Die 24h Screening Versuche zeigten vor allem die bessere Performance von $[HNA]$ -basierenden ILs und die Vorteile bei der Verwendung von $[HNA]$ bezüglich der EE.

4.1.2 Die Extraktionseffizienz $[HNA]$ -basierter ILs in Stunden-Versuchen

In den Stundenversuchen stellt sich nun die Frage welche SE unter welchen Bedingungen relevant sind genauer zu untersuchen. Weiters ist es von Interesse wie schnell die Extraktion verläuft, besonders im Hinblick auf eine mögliche Verwendung im industriellen Maßstab.

Dabei soll auch von Interesse sein welchen Einfluss das Zentralatom und die Alkylkettenlänge, bei gleichbleibendem Anion haben kann.

Bei der Extraktion von Praseodym aus der aquatischen Lösung, konnte mit der ILs [P₁₈₈₈][HNA] die höchste Extraktionseffizienz in der kürzesten Zeitdauer erzielt werden. So zeigte sich nach 1h schon eine EE von 80%, nach 2h über 90% welche sich nach längerer Extraktionsdauer kaum verbessert, somit die Extraktion nach 2h beendet werden könnte. [N₁₈₈₈][HNA] im Vergleich dazu, erzielte um ca. 10% geringere Werte. [P₆₆₆₁₄][HNA] zeigte nach 4h noch keine Anzeichen einer Extraktion und erreicht erst nach 24h ~90%, was darauf hinweisen könnte, dass ein anderer Mechanismus als bei den vorderen beiden vorliegt. Dies ändert sich sobald in der Feed-Lösung 30 g/L NaCl hinzugefügt wurden, wodurch [P₆₆₆₁₄][HNA] als einzige der getesteten ILs nach 4h mit einer EE von nahezu 90% extrahierte. Dies könnte an dem Cl⁻ Gehalt von [P₆₆₆₁₄][HNA] liegen und somit auf denselben Vorgängen wie bei Aliquat 336 beruhen, was sich auch bei Extraktionsversuchen von [P₆₆₆₁₄][HNA] mit anderen Schwermetallen zeigte (Pirkwieser et al., 2018).

Die Extraktion von Neodym zeigte wiederum keine großen Unterschiede der EE von [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] was darauf schließen lässt, dass hier das quaternäre Zentralatom, ob P oder N, kaum einen Unterschied für die EE macht sondern eher die Alkylkettenlänge, da [P₆₆₆₁₄][HNA] nach keiner getesteten Zeit ein Ergebnis erzielen konnte. Der Extraktionsverlauf von Europium ähnelte stark jenem von Praseodym, während jener von Ytterbium jenem von Neodym stark ähnelte. Interessant ist dabei, dass sowohl Europium als auch Ytterbium sich in ihren Eigenschaften von den anderen Seltenen Erden unterscheiden (Sicius, 2015), sich dies in ihren Extraktionsverhalten jedoch nicht zeigt. Die Extraktion von Holmium zeigt einen besonderen Verlauf, da in der rein aquatischen Lösung die EE nach einer halben Stunde und nach 4h zwischen den beiden ILs [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] nahezu ident waren und nur zwischenzeitlich auseinander gingen. Beim Zusatz von NaCl zeigte sich auch eine Besonderheit, da alle drei getesteten ILs Holmium mit einer guten EE extrahierten, wobei [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] wieder sehr ähnliche EE zeigten, während [P₆₆₆₁₄][HNA] geringere EE Werte aufwies. Dies würde ein weiteres Mal zeigen, dass die Alkylkettenlänge des Kations einen größeren Effekt auf die EE besitzt als die Wahl des quaternären Zentralatoms. Anders zeigten Untersuchungen von Pirkwieser et al. (2018), dass bei der Extraktion von Schwermetallen, dass [N₁₈₈₈][HNA] bessere Extraktionseffizienzen als [P₁₈₈₈][HNA] lieferte.

Zusätzlich konnten die Stundenversuche zeigen, dass es nicht immer sinnvoll ist 24h zu extrahieren da, nach 2 bzw 4h schon Maxima erreicht wurden und daher nach 24h eine kaum merklich höhere EE erzielt wurde. Weiters führten die längeren Extraktionszeiten sogar zu geringeren EE. So zeigten Arbeiten von Rout et al. (2014) bei der Extraktion von Eu mittels einer Mischung aus zwei [P₆₆₆₁₄]-basierenden ILs, dass bereits nach 1h das Extraktionsmaximum erreicht werden konnte. Als Extrembeispiel kann hier die Extraktion von Yb dienen, wo nach 2h eine EE von fast 90% erreicht wurde, jedoch nach 24h auf 10% abfiel. Vielfältige Gründe könnten hierbei eine Rolle spielen und würden weitere Untersuchungen fordern, so könnten mögliche Gründe sein, dass die Komplexe nicht stabil bleiben oder teilweise wieder eine Rückextraktion stattfindet.

4.2 Das Leaching

Aussagen über das Leaching sind zum einen wichtig um die Toxizität von ILs einschätzen zu können (Coleman et al., 2010), denn dies gibt Auskunft über den Verlust der ILS in die aquatische Phase (Platzer et al., 2017), zum anderen könnte die Höhe des Leachings Informationen über die Stabilität der ILs liefern, denn durch das Zerfallen der ILs in ihre Ionen, der Kohlenstoffanteil in der aquatischen Phase steigt und dies somit über das Leaching ausgedrückt werden kann (Platzer et al., 2016; Pirkwieser et al., 2018).

4.2.1 Das Leaching verschiedener ILS in 24 h - Versuchen

Einen möglichen Beleg für diese Hypothese könnte Aliquat 336 zeigen, da bei den Extraktionsbedingungen in der rein Aquatischen Feed-Lösung, bei welchen keine Extraktion festgestellt werden konnte, die Leaching Werte stark ansteigen (bis zu 10%). Hingegen blieben jene mit NaCl unter 1%. Dies könnte an der bereits besprochenen Stabilisierung der ILs durch die zusätzlich anwesenden Cl⁻ Ionen liegen bzw. einer schlechteren Löslichkeit der ILs durch die bereits hohe Konzentration an Ionen (Rout et al., 2014; Herce-Sesa et al., 2017). Zusätzlich würde dies auch erklären warum sich die Leaching Werte zwischen den zwei unterschiedlichen Feed-Lösungen so stark unterscheiden. [A336][MTBA] zeigte hingegen höhere Leaching Werte bei gelungenen Extraktionen, als bei jenen wo nichts extrahiert wurde. Dies bedeutet, dass bei jenen mit NaCl in der Feed-Lösung 5% Leaching, jene ohne NaCl um die 3% Leaching auftrat. Interessant dabei, dass unabhängig der Extraktionseffizienz das Leaching der jeweiligen ILs bei allen der getesteten Metalle ähnliche Werte zeigte. Für [N₁₈₈₈][HNA] können bei näherer Betrachtung keine Aussagen getroffen werden unter welchen Bedingungen der Feed-Lösung das Leaching am geringsten ist. Jedoch ist es mit unter 0,8% deutlich geringer als bei den Anionen Cl⁻ und [MTBA]. Bestätigt wird dies auch durch Arbeiten von Platzer et al.

(2017) und Pirkwieser et al. (2018), denn [HNA] ist bedeutend hydrophober als die zuvor genannten Anionen und somit eine geringere Löslichkeit in der aquatischen Phase aufweist.

[P₁₈₈₈][BnSAC] zeigte unabhängig ob erfolgreicher Extraktion oder nicht, dass bei Feed-Lösungen mit NaCl das Leaching bei allen SE zwischen 11-12% liegt und somit die höchsten Werte aller getesteten ILs erreicht. Bei rein aquatischen Lösungen wurden generell um zwei Drittel geringere Werte erreicht. Da eigentlich durch die zusätzlichen Ionen der NaCl Zugabe eine geringere Löslichkeit der ILs in der aquatischen Phase vorliegen sollte, würde es für eine passende Erklärung noch weitere Untersuchungen benötigen. Ähnliche Unterschiede zwischen aquatischen und salinischen Bedingungen, nur mit deutlich geringeren Werten, zeigten [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA]. [P₆₆₆₁₄][HNA] zeigt wiederum anderes Bild, da bei den salinischen Bedingungen die niedersten Leaching Werte gemessen wurden. Dies könnte an den wahrscheinlich andere Extraktionsmechanismus von [P₆₆₆₁₄][HNA] liegen (Pirkwieser et al., 2018).

Die 24h Screening Versuche zeigten somit, wie schon auch zuvor bei der EE, dass [HNA]-basierende ILs das deutlich niederste Leaching aufweisen.

4.2.2 Das Leaching [HNA]-basierter ILs in Stunden-Versuchen

Wie sich das Leaching im Verlauf der Extraktion verändert sollte in den Stundenversuchen festgestellt werden. Hierbei zeigten nach 1h Extraktionszeit alle Extraktionsbedingungen eine Ähnlichkeit im Anstieg. Dies war auch zu erwarten, da auch in diesem Zeitfenster die Extraktion stark ansteigt. Zudem konnte festgestellt werden, dass nach dem ersten steilen Anstieg nach 1h das Leaching bis zu 4h in allen Fällen ca. auf gleichbleibendem Niveau fast konstant hielt. Erst der Vergleich nach 24h zeigte in vielen Fällen noch Interessante Details. So zeigte bei der Extraktion von Praseodym die ILs [P₆₆₆₁₄][HNA] von der 1. Stunde ab fast gleichbleibendes Leaching, mit leichten Abfall nach 24h, obwohl in den Stunden 1-4 keine Extraktion stattfand. Dies könnte auf Grund des Mechanismus sein und somit das Leaching weniger mit dem Fall der Extraktion zu tun hätte, sondern eher mit Instabilitäten. Dies könnte auch der Grund sein, dass bei den salinischen Extraktionen wo [P₆₆₆₁₄][HNA] verwendet wurde ein sehr niedriges Leaching zwischen 0,2-0,4% gemessen wurde. [P₁₈₈₈][HNA] und [N₁₈₈₈][HNA] zeigten in den ersten 4h der Extraktion ein recht ähnliches Leaching, wobei [P₁₈₈₈][HNA] immer niedrigere Werte aufweisen konnte. Jedoch konnte beobachtet werden, dass bei der Extraktion von Nd, Eu, Ho und Yb in der aquatischen Feed-Lösung nach 24h die EE sank und das Leaching Anstieg, was auch hier auf die zuvor genannte Instabilität der ILs zurückzuführen

sein könnte. Um den Einfluss der Stabilität von ILs zu klären würde es noch weiterer Untersuchungen benötigen. Somit kann aus den Beobachtungen der Stundenversuche geschlossen werden, dass es sinnvoll wäre die Extraktionsdauer von 4h nicht zu überschreiten um das Leaching möglichst gering zu halten.

4.3 Der Einfluss des pH-Werts und der Einfluss der ILs auf den pH-Wert

Die Extraktionsversuche zeigten, dass die flüssig-flüssig- Extraktion von Seltenen Erden mit den getesteten ILs bei pH=8 der Feed-Lösung am besten verlaufen. Jene Versuche mit pH-Werten um die 3 konnten nicht annähernd so viele Ergebnisse für die EE liefern. Eine Schwierigkeit, die sich daraus jedoch ergab ist, dass die SE bzw. Metalle generell, in sauren Lösungen eine bessere Stabilität aufweisen, als in neutralen/basischen. Daher musste bei der Interpretation der Daten darauf geachtet werden, dass in den Lösungen bei pH=8 aus der Referenzprobe ein Großteil der Metalle bereits ausgefallen sind. Zudem muss berücksichtigt werden ob die Anwesenheit der ILs in den Proben zur Stabilität der Metalle beigetragen haben könnten, wodurch eine größere Metallkonzentration in der aquatischen Phase verblieben wäre und daher die eigentliche Extraktionseffizienz etwas höher ausgefallen wäre. Dies ist jedoch mit der vorhandenen Datenlage schwer zu bestimmen.

Nun zeigte nicht nur der pH-Wert der Feed-Lösung einen Einfluss auf die EE der ILs, sondern auch die ILs auf den pH-Wert. So zeigte sich folgende pH-Wert Bereiche für $[P_{1888}][HNA]$: pH= 7,0 – 7,6 ; $[N_{1888}][HNA]$: pH= 8,3 – 8,6 und $[P_{66614}][HNA]$: pH= 5,4 – 5,7 im Vergleich zur Referenz: pH=6,5 – 6,7. Dies zeigte nun zum einen, dass sich über die Stunden der Extraktion der pH-Wert kaum ändert, wodurch erkennbar ist, dass egal in welchem Stadium sich die Extraktion befindet, dies nicht am pH-Wert zu erkennen ist bzw. diesen nicht beeinflusst. Zum anderen zeigen $[P_{1888}][HNA]$ und $[N_{1888}][HNA]$ einen ähnlichen Einfluss auf den pH-Wert ins basische, während $[P_{66614}][HNA]$ den pH-Wert in den sauren Bereich führt. Der Grund könnte auch hier der andere Extraktionsmechanismus von $[P_{66614}][HNA]$ sein, wodurch wieder der Einfluss der Alkylkettenlänge bestätigt wird.

5 Zusammenfassung

Umweltbelastung durch den Gebrauch und Abbau von Seltenen Erden stellt die Menschheit vor neuen und alten ungelösten Herausforderungen. Auf der Suche nach neuen umweltfreundlicheren Extraktionsmittel, welche einfacher und ungefährlicher in der Handhabung sein sollen, bieten Ionische Flüssigkeiten eine vielversprechende Alternative. So sollen hier HNA-basierende TSILs (Task specific Ionic Liquids) genauer untersucht werden, ob sie im Vergleich von ausgesuchten ILs bessere Extraktionseffizienzen und niedrigeres Leaching vorweisen können. Dafür wurden die ILs Methyltrioctylammoniumchlorid (Aliquat 336), Methyltrioctylammoniummethylthiobenzoat ([A366][MTBA]), Methyltrioctylphosphoniumbenzylsulfanylacetat ([P1888][BnSAc]), Methyltrioctylammonium-3-Hydroxy-2-naphthoat ([N1888][HNA]), Methyltrioctylphosphonium-3-Hydroxy-2-naphthoat ([P1888][HNA]) und Trihexyltetradecylphosphonium-3-Hydroxy-2-naphthoat ([P66614][HNA]) getestet ob diese mittels flüssig-flüssig Extraktion die Seltenen Erden Praseodym, Neodym, Europium, Holmium und Ytterbium aus aquatischen Feed-Lösungen bei verschiedenen pH-Werten, mit oder ohne NaCl Zusatz und bei unterschiedlicher Extraktionsdauer aus den Lösungen herausextrahieren. Die Metallkonzentrationen wurden mittels Totalreflexions-Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie ermittelt. Der Verlust der ILs in die aquatische Phase, das Leaching, wurde über den Kohlenstoff-gehalt in der aquatischen mittels eines TOC-Analyzers bestimmt. Nach 24 Stunden Versuchen ließ sich feststellen, dass [HNA]-basierende ILs die höhere Extraktionseffizienz bei niedrigeren Leaching vorweisen. In Stundenversuchen wurde der Extraktions und Leaching Verlauf der [HNA]-basierenden ILs mit jenen Metallen untersucht, welche Extraktionseffizienzen über 90% erreichen konnten. Die Feed-Lösungen wurden bei pH=8 eingestellt und mit 30 g/L NaCl oder ohne NaCl getestet. Bei den rein aquatischen Feed-Lösungen konnte [P1888][HNA] die Besten Ergebnisse erzielen da alle verwendeten SE mit 90% Extraktionseffizienz teilweise bereits nach 2h schon extrahiert werden konnten. Dabei zeigte diese ILs auch das niedrigste Leaching auf. [N1888][HNA] zeigte ähnliche Ergebnisse wie [P1888][HNA], erzielte in der Extraktionseffizienz niedrigere und im Leaching höhere Werte. In den Feed-Lösungen mit 30 g/L NaCl konnten [P1888][HNA] und [N1888][HNA] nur für Praseodym Extraktionseffizienzen >90% erreichen. [P66614][HNA] konnte in den rein aquatischen Feed-Lösungen nach 4h keine nennenswerte Ergebnisse liefern, hingegen bei Praseodym und Europium mit 30g/L NaCl in der Feed-Lösung mit Extraktionseffizienzen von über 85% überzeugen. Dieser Wert konnte zwar auch mit Holmium erreicht werden, wurde jedoch von [P1888][HNA] und [N1888][HNA] mit > 90% übertroffen.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die [HNA]-basierenden TSILs zur Extraktion der Seltenen Erden aus wässriger Lösung geeignet sind und deutliche Vorteile gegenüber den anderen getesteten ILs besitzen.

6 Abstract

Environmental pollution caused by the use and mining of Rare Earth Elements (REE) presents humanity with new and old unsolved challenges. Ionic liquids offer a promising alternative in the search for new, environmentally friendly extraction agents that should be easier and safer to handle. The present thesis looked into HNA-based TSILs (Task-specific Ionic Liquids) in more detail to determine whether they have better extraction efficiencies and lower leaching when compared to selected ILs. For this, the ILs Methyltrioctylammonium chloride (Aliquat 336), Methyltrioctylammonium methylthiobenzoate ([A336][MTBA]), Methyltrioctylphosphonium benzylsulfanylacetate ([P1888][BnSAc]), Methyltrioctylammonium 3-Hydroxy-2-naphthoate ([N1888][HNA]), Methyltrioctylphosphonium 3-Hydroxy-2-naphthoate ([P1888][HNA]) and Trihexyltetradecylphosphonium 3-Hydroxy-2-naphthoate ([P66614][HNA]) were tested to determine whether they could extract, using liquid-liquid extraction, praseodymium, neodymium, europium, holmium and ytterbium from aqueous feed solutions at different pH values, with or without NaCl addition and with different extraction times from the solutions. The metal concentrations were determined using Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. The loss of the ILs in the aquatic phase, the leaching, was determined via the carbon content in the aquatic phase using a TOC analyzer. After 24 hours of testing, it was found that [HNA]-based ILs showed a higher extraction efficiency with lower leaching. The extraction and leaching of the [HNA] -based ILs was examined in time dependent experiments (1h, 2h, 4h) in combination with those metals which could achieve extraction efficiencies of over 90%. The feed solutions were adjusted to pH = 8 and tested with 30 g/L NaCl or without NaCl. With the purely aquatic feed solutions, [P₁₈₈₈][HNA] achieved the best results because all the REEs with 90% extraction efficiency could already be extracted after 2 hours. These ILs also showed the lowest leaching. [N₁₈₈₈][HNA] showed similar results to [P₁₈₈₈][HNA], achieved lower values in extraction efficiency and higher values in leaching. In the feed solutions with 30 g/L NaCl, [P₁₈₈₈][HNA] and [N₁₈₈₈][HNA] could only achieve extraction efficiencies > 90% for praseodymium. In the purely aquatic feed solutions [P₆₆₆₁₄][HNA] was unable to provide any interesting results after 4 hours, but was convincing for praseodymium and europium with 30g/L NaCl in the feed solution with extraction efficiencies of over 85%. Although this value could also be achieved with holmium, it was exceeded by [P1888] [HNA] and [N1888] [HNA] with an efficiency of > 90%.

These results show that the [HNA] -based TSILs are suitable for extracting the rare earths from aqueous solution and have clear advantages over the other tested ILs.

7 Literaturverzeichnis

Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998, p.30

Blesic, Marijana; Marques, Maria Helena; Plechkova, Natalia V.; Seddon, Kenneth R.; Rebelo, Luis Paulo N.; Lopes, Antonio (2007): Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution. In: *Green Chem.* 9 (5), S. 481. DOI: 10.1039/b615406a.

Blundell, Rebecca K.; Licence, Peter (2014): Quaternary ammonium and phosphonium based ionic liquids: a comparison of common anions. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16 (29), S. 15278–15288. DOI: 10.1039/c4cp01901f.

Bruker (2019). Broschüre S2 Picofox, bezogen unter:
https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/TXRF/Brochures/bro_s2_picofox_en_rev_4_4_komplett_lores.pdf (Zugriff: 23.10.19)

Carvalho, Pedro J.; Ventura, Sónia P. M.; Batista, Marta L. S.; Schröder, Bernd; Gonçalves, Fernando; Esperança, José et al. (2014): Understanding the impact of the central atom on the ionic liquid behavior: phosphonium vs ammonium cations. In: *The Journal of chemical physics* 140 (6), S. 64505. DOI: 10.1063/1.4864182.

Coleman, Deborah; Gathergood, Nicholas (2010): Biodegradation studies of ionic liquids. In: *Chemical Society reviews* 39 (2), S. 600–637. DOI: 10.1039/b817717c.

Dong, Kun; Liu, Xiaomin; Dong, Haifeng; Zhang, Xiangping; Zhang, Suojiao (2017): Multiscale Studies on Ionic Liquids. In: *Chemical reviews* 117 (10), S. 6636–6695. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00776.

Environmental Protection Agency: 12 Principles of Green Chemistry, bezogen unter:
<https://www.epa.gov/greenchemistry/basics-green-chemistry#twelve> (Zugriff: 22.12.19)

Europäische Kommission (2017): Liste der kritischen Rohstoffe, bezogen unter:
<https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2017/DE/COM-2017-490-F1-DE-MAIN-PART-1.PDF> (Zugriff: 20.12.19)

Fuerhacker, Maria; Haile, Tadele Measho; Kogelnig, Daniel; Stojanovic, Anja; Keppler, Bernhard (2012): Application of ionic liquids for the removal of heavy metals from wastewater and activated sludge. In: *Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research* 65 (10), S. 1765–1773. DOI: 10.2166/wst.2012.907.

GE Analytical Instruments (2011): New Chapter in TOC Analysis, bezogen unter:
<http://www.watertoday.org/Article%20Archieve/GE%20Analytics%202.pdf> (Zugriff: 23.10.19)

Griffin, Philip J.; Holt, Adam P.; Tsunashima, Katsuhiko; Sangoro, Joshua R.; Kremer, Friedrich; Sokolov, Alexei P. (2015): Ion transport and structural dynamics in homologous ammonium and phosphonium-based room temperature ionic liquids. In: *The Journal of chemical physics* 142 (8), S. 84501. DOI: 10.1063/1.4913239.

Herce-Sesa, Belén; López-López, José A.; Pinto, Juan J.; Moreno, Carlos (2017): Ionic liquid based solvent micro-extraction of Ag and Cd from saline and hyper-saline waters. In: *Chemical Engineering Journal* 308, S. 649–655. DOI: 10.1016/j.cej.2016.09.095.

- Hurst, Cindy (2010): China's rare earth elements industry: What can the west learn?. Washington: Institute for the Analysis of Global Security
- Janssen, Camiel H.C.; Macías-Ruvalcaba, Norma A.; Aguilar-Martínez, Martha; Kobrak, Mark N. (2015): Metal extraction to ionic liquids: the relationship between structure, mechanism and application. In: *International Reviews in Physical Chemistry* 34 (4), S. 591–622. DOI: 10.1080/0144235X.2015.1088217.
- Koel, Mihkel (Hg.) (2017): Analytical applications of ionic liquids. New Jersey, London, Singapore: World Scientific.
- Kogelnig, Daniel; Stojanovic, Anja; Galanski, Markus; Groessl, Michael; Jirsa, Franz; Krachler, Regina; Keppler, Bernhard K. (2008): Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents. In: *Tetrahedron Letters* 49 (17), S. 2782–2785. DOI: 10.1016/j.tetlet.2008.02.138.
- Kohlmann, Holger (2019): Europium. Das Lanthanoid, das aus der Reihe tanzt, bezogen unter: <https://faszinationchemie.de/wissen-und-fakten/news/europium-das-lanthanoid-das-aus-der-reihe-tanzt/> (Zugriff: 29.11.19)
- Kurnia, Kiki A.; Quental, Maria V.; Santos, Luís M. N. B. F.; Freire, Mara G.; Coutinho, João A. P. (2015): Mutual solubilities between water and non-aromatic sulfonium-, ammonium- and phosphonium-hydrophobic ionic liquids. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 17 (6), S. 4569–4577. DOI: 10.1039/c4cp05339g.
- Lukas Rüttinger, Robert Treimer, Günter Tiess, Laura Griestop (2014): Fallstudie zu den Umwelt- und Sozialauswirkungen der Gewinnung Seltener Erden in Bayan Obo, China. Berlin: adelphi
- Marcus, Yizhak (2016): Ionic Liquid Properties. From Molten Salts to RTILs. Cham, s.l.: Springer International Publishing. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-30313-0>.
- Messadi, Ahmed; Mohamadou, Aminou; Boudesocque, Stéphanie; Dupont, Laurent; Guillon, Emmanuel (2013): Task-specific ionic liquid with coordinating anion for heavy metal ion extraction: Cation exchange versus ion-pair extraction. In: *Separation and Purification Technology* 107, S. 172–178. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.01.015.
- Mudring, Anja-Verena; Tang, Sifu (2010): Ionic Liquids for Lanthanide and Actinide Chemistry. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010 (18), S. 2569–2581. DOI: 10.1002/ejic.201000297.
- Otto, Matthias (2014): Analytische Chemie. 4., überarb. und erg. Aufl., 1. Nachdruck. Weinheim: Wiley-VCH (Bachelor).
- Pirkwieser, Philip; López-López, José A.; Kandioller, Wolfgang; Keppler, Bernhard K.; Moreno, Carlos; Jirsa, Franz (2018): Novel 3-Hydroxy-2-Naphthoate-Based Task-Specific Ionic Liquids for an Efficient Extraction of Heavy Metals. In: *Frontiers in chemistry* 6, S. 172. DOI: 10.3389/fchem.2018.00172.
- Pospiech, Beata; Kujawski, Wojciech (2015): Ionic liquids as selective extractants and ion carriers of heavy metal ions from aqueous solutions utilized in extraction and membrane separation. In: *Reviews in Chemical Engineering* 31 (2). DOI: 10.1515/revce-2014-0048.
- Rogers, Robin D.; Seddon, Kenneth R. (2003): Chemistry. Ionic liquids--solvents of the future? In: *Science (New York, N.Y.)* 302 (5646), S. 792–793. DOI: 10.1126/science.1090313.

- Rout, Alok; Binnemans, Koen (2014): Liquid-liquid extraction of europium(III) and other trivalent rare-earth ions using a non-fluorinated functionalized ionic liquid. In: *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* 43 (4), S. 1862–1872. DOI: 10.1039/c3dt52285g.
- Sawant, A. D.; Raut, D. G.; Darvatkar, N. B.; Salunkhe, M. M. (2011): Recent developments of task-specific ionic liquids in organic synthesis. In: *Green Chemistry Letters and Reviews* 4 (1), S. 41–54. DOI: 10.1080/17518253.2010.500622.
- Shiflett, Mark B.; Scurto, Aaron M. (Hg.) (2017): Ionic liquids. Current state and future directions. American Chemical Society; American Chemical Society (ACS) national meeting; Ionic liquids - current state and future directions. Washington, DC, Oxford: American Chemical Society; Distributed in print by Oxford University Press (ACS symposium series, 1250).
- SHIMADZU (2019). Kurzbedienungsanleitung, TOC-V Serie Total organic Carbon Analysator, bezogen unter: <https://solutions.shimadzu.co.jp/an/n/en/etc/jpz19014.pdf> (Zugriff: 25.10.19)
- Shkrob, Ilya A.; Marin, Timothy W.; Jensen, Mark P. (2014): Ionic Liquid Based Separations of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (9), S. 3641–3653. DOI: 10.1021/ie4036719.
- Sicius, Hermann (2015): Seltenerdmetalle: Lanthanoide und dritte Nebengruppe. Eine Reise durch das Periodensystem. Wiesbaden: Springer Spektrum (essentials). Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&AN=1023052>.
- Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. (2013): Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen. 6., vollständig überarbeitete erweiterte Auflage. Hg. v. Reinhard Nießner. Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum (Lehrbuch).
- Stojanovic, Anja; Keppler, Bernhard K. (2012): Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals. In: *Separation Science and Technology* 47 (2), S. 189–203. DOI: 10.1080/01496395.2011.620587.
- Stojanovic, Anja; Kogelnig, Daniel; Fischer, Lisa; Hann, Stephan; Galanski, Markus; Groessl, Michael et al. (2010): Phosphonium and Ammonium Ionic Liquids with Aromatic Anions: Synthesis, Properties, and Platinum Extraction. In: *Aust. J. Chem.* 63 (3), S. 511. DOI: 10.1071/CH09340.
- Stojanovic A, Morgenbesser C, Kogelnig D, Krachler R, Keppler BK: Quaternary ammonium and phosphonium ionic liquids in chemical and environmental engineering. In: *In Tech* 2011, S. 657–680.
- Sun, Xiaoqi; Bell, Jason R.; Luo, Huimin; Dai, Sheng (2011): Extraction separation of rare-earth ions via competitive ligand complexations between aqueous and ionic-liquid phases. In: *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* 40 (31), S. 8019–8023. DOI: 10.1039/c1dt10873e.
- Swatloski, Richard P.; Holbrey, John D.; Rogers, Robin D. (2003): Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. In: *Green Chem.* 5 (4), S. 361–363. DOI: 10.1039/B304400A.
- Torriero, Angel A. J. (Hg.) (2015): Electrochemistry in ionic liquids. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer.

Vander Hoogerstraete, Tom; Wellens, Sil; Verachtert, Katrien; Binnemans, Koen (2013): Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling. In: *Green Chem.* 15 (4), S. 919. DOI: 10.1039/c3gc40198g.

Walden, Paul (1914): Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts. In: *Bull. Acad. Imp. Sci.* (8), S. 405–422.

WANG, Junping; ZHAO, Jieying; FENG, Da; KANG, Xinchun; SUN, Yunyu; ZHAO, Lingling; LIANG, Hongze (2016): Enhancing extraction ability by rational design of phosphoryl functionalized ionic liquids and mechanistic investigation on neodymium (III) extraction. In: *Journal of Rare Earths* 34 (1), S. 83–90. DOI: 10.1016/S1002-0721(14)60579-2.

Wasserscheid, Peter; Welton, Thomas (Hg.) (2003): Ionic liquids in synthesis. Weinheim: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://www.loc.gov/catdir/description/wiley041/2003274269.html>.

Wasserscheid, Peter; Welton, Thomas (2008): Ionic liquids in synthesis. 2nd, completely rev. and enl. ed. Weinheim: Wiley-VCH. Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1002/9783527621194>.

Xie, Feng; Zhang, Ting an; Dreisinger, David; Doyle, Fiona (2014): A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. In: *Minerals Engineering* 56, S. 10–28. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.10.021.

Zhao, Zeyuan; Lyu, Hui; Guo, Xiangguang; Dong, Yamin; Wang, Yanliang; Sun, Xiaoqi (2017): The synergistic extraction by combined ammonium and phosphonium type ionic liquids for rare earth elements separation. In: *Hydrometallurgy* 174, S. 234–247. DOI: 10.1016/j.hydromet.2017.05.020.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Tagbau-Mine Bayan Obo, innere Mongolei (China), aus Rüttinger et al., 2014.	12
Abbildung 2: Schematische Skizze des TXRF-Geräts.	Fehler! Textmarke nicht definiert.
Abbildung 3: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für Aliquat 336 (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	22
Abbildung 4: Vergleich des Leachings für Aliquat 336 bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	23
Abbildung 5: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [A336][MTBA] (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	24
Abbildung 6: Vergleich des Leachings für [A336][MTBA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	25
Abbildung 7: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [P1888][BnSAc] (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	26
Abbildung 8: Vergleich des Leachings für [P1888][BnSAc] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	27
Abbildung 9: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [N1888][HNA] (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	29
Abbildung 10: Vergleich des Leachings für [N1888][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	30
Abbildung 11: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [P1888][HNA] (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	32
Abbildung 12: Vergleich des Leachings für [P1888][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	33
Abbildung 13: Zusammenfassung der auswertbaren Mittelwerte der Extraktionseffizienz für [P66614][HNA] (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	34
Abbildung 14: Vergleich des Leachings für [P66614][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne NaCl (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	35
Abbildung 15: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	37
Abbildung 16: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	38
Abbildung 17: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD)	39
Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	40
Abbildung 19: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Neodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	42
Abbildung 20: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Neodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	43
Abbildung 21: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 0,5h; 1h; 2h und 4h von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Europium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	44
Abbildung 22: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [P66614][HNA] für Europium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	45
Abbildung 23: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Europium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	46
Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [P66614][HNA] für Europium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	47

Abbildung 25: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 0,5h; 1h; 2h und 4h von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Holmium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	49
Abbildung 26: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Holmium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	50
Abbildung 27: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Holmium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	51
Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf des Leachings [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Holmium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).....	52
Abbildung 29: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h, 2h und 4h von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Ytterbium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD).	54
Abbildung 30: Vergleich des zeitlichen Verlaufes des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Ytterbium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3; Fehlerbalken= $\pm$ SD)	55

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bestimmung des Kohlenstoffkoeffizienten der Ionischen Flüssigkeiten: Aliquat 336, [A336][MTBA], [P ₁₈₈₈][BnSAC], [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA] und [P ₆₆₆₁₄][HNA].....	20
Tabelle 2: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit Aliquat 336 in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8 (n=3). n.a.= nicht auswertbar	21
Tabelle 3: Leachinganteil von Aliquat 336 bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8.(n=3)	22
Tabelle 4: Mittelwerte der pH-Wert Änderung nach der Extraktion mit Aliquat 336 im Vergleich zur Referenz. (n=3)	23
Tabelle 5: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [A336][MTBA] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8 (n=3). n.a.= nicht auswertbar.	24
Tabelle 6: Leachinganteil von [A336][MTBA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8.(n=3)	25
Tabelle 7: Mittelwerte der pH-Wert Änderung nach der Extraktion mit [A336][MTBA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)	25
Tabelle 8: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [P ₁₈₈₈][BnSAC] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8 (n=3). n.a.= nicht auswertbar; n.a. [‡] = nicht auswertbar durch die TXRF.....	26
Tabelle 9: Leachinganteil von [P ₁₈₈₈][BnSAC] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8.(n=3)	27
Tabelle 10: Mittelwerte der pH-Wert Änderung nach der Extraktion mit [P ₁₈₈₈][BnSAC] im Vergleich zur Referenz. (n=3)	28
Tabelle 11: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [N ₁₈₈₈][HNA] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2; pH=2,9 (n=3). (n.a.= nicht auswertbar; n.a. [‡] = nicht auswertbar durch die TXRF.)	28
Tabelle 12: Leachinganteil von [N ₁₈₈₈][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2 und pH=2,9.(n=3)	30
Tabelle 13: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach der Extraktion mit [N ₁₈₈₈][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)	31
Tabelle 14: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [P ₁₈₈₈][HNA] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2; pH=2,9 (n=3). (n.a.= nicht auswertbar; n.a. [‡] = nicht auswertbar durch TXRF.).....	31
Tabelle 15: Leachinganteil von [P ₁₈₈₈][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2 und pH=2,9.(n=3)	32
Tabelle 16: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach der Extraktion mit [P ₁₈₈₈][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)	33
Tabelle 17: Mittelwerte der Extraktionseffizienz der 5 Metalle Ho, Pr, Nd, Eu und Yb mit [P ₆₆₆₁₄][HNA] in wässriger Lösung mit und ohne NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2; pH=2,9 (n=3). n.a.= nicht auswertbar; n.a. [‡] = nicht auswertbar durch TXRF.....	34
Tabelle 18: Leachinganteil von [P ₆₆₆₁₄][HNA] bei der Extraktion von Ho, Pr, Nd, Eu und Yb in wässriger Lösung mit und ohne 30 g/L NaCl bei pH=8; pH=3,3; pH=3,2 und pH=2,9 .(n=3).....	35
Tabelle 19: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach der Extraktion mit [P ₆₆₆₁₄][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)	36
Tabelle 20: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA] und [P ₆₆₆₁₄][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3)	37
Tabelle 21: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [P ₆₆₆₁₄][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n=3)	38
Tabelle 22: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [N ₁₈₈₈][HNA], [P ₁₈₈₈][HNA] und [P ₆₆₆₁₄][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3)	39

Tabelle 23: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [P66614][HNA] für Praseodym in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3).....	40
Tabelle 24: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)	41
Tabelle 25: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [P66614][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; - [‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4 h).....	41
Tabelle 26: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Neodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3).....	41
Tabelle 27: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Neodym in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3).....	42
Tabelle 28: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA] und [P1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3)	43
Tabelle 29: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Europium in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3).....	44
Tabelle 30: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [P66614][HNA] für Europium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3).	45
Tabelle 31: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Europium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3).....	46
Tabelle 32: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [P66614][HNA] für Europium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3).....	47
Tabelle 33: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA] und [P1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; - [‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4h).....	48
Tabelle 34: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [P66614][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; - [‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4 h).....	48
Tabelle 35: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Holmium in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3).....	48
Tabelle 36: Zeitabhängige Extraktionseffizienz nach 1h,2h und 4h von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Holmium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3).....	49
Tabelle 37: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Holmium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3).....	50
Tabelle 38: Zeitlicher Verlauf des Leachings von von [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] für Holmium in wässriger Lösung mit 30 g/L NaCl bei pH=8. (n= 3)	51
Tabelle 39: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA] und [P1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; - [‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4h).....	53
Tabelle 40: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA], [P1888][HNA] und [P66614][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; - [‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4 h)	53
Tabelle 41: Zeitabhängige Extraktionseffizienz von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Ytterbium in wässriger Lösung bei pH=8. (n=3).....	53
Tabelle 42: Zeitlicher Verlauf des Leachings von [N1888][HNA] und [P1888][HNA] für Ytterbium in wässriger Lösung bei pH=8. (n= 3).....	54
Tabelle 43: Mittelwerte der pH-Wert Änderungen nach den verschiedenen Extraktionszeiten mit [N1888][HNA] und [P1888][HNA] im Vergleich zur Referenz. (n=3; - [‡] = gleicher Referenzwert wie bei 4h).....	55