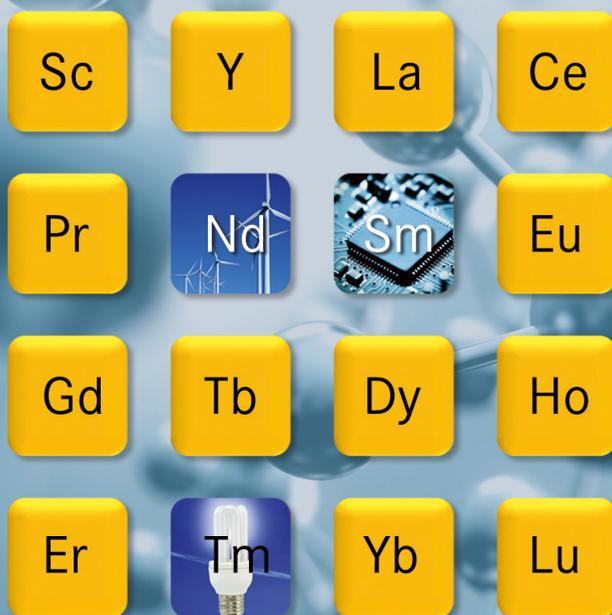


# Intragruppentrennung Seltener Erden mittels neuer phosphororganischer Liganden

Sanela Hadić



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

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

# Intragruppentrennung Seltener Erden mittels neuer phosphororganischer Liganden

Sanela Hadić

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

Band / Volume 364

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-215-3

# Inhaltsverzeichnis

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

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

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

