

Untersuchungen zur Solventextraktion von Indium durch
saure phosphororganische Verbindungen

Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.,

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Philipp Rädcker

geboren am 29.12.1989 in Forst (Lausitz)

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Michael Stelter, Freiberg

Prof. Dr. rer. nat. habil. Karsten Gloe, Dresden

Tag der Verleihung: 05.03.2020

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

aq	wässrig (aqueous)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
CIGS-Solarzelle	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid-Solarzelle (copper indium gallium selenide solar cell)
Cyanex272	Bis-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (C ₁₆ H ₃₅ O ₂ P)
Cyanex923	Mischung aus vier Phosphinoxiden
D	Verteilungsverhältnis
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOSY-Spektroskopie	Spektroskopische Diffusionsmessungen (Diffusion-ordered spectroscopy)
D2EHPA	Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (C ₁₆ H ₃₅ O ₄ P)
E	Extraktion
EDX-Spektroskopie	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (Energy Dispersive X-ray spectroscopy)
EHEHPA	2-ethylhexylphosphonsäure 2-ethylhexylester (C ₁₆ H ₃₅ O ₃ P)
ESI-MS	Elektronensprayionisations-Massenspektrometrie
EXAFS	Röntgenabsorptionsfeinstruktur (extended X-ray absorption fine structure)
FT-IR-Spektrometrie	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie
HSAB	Harte und weiche Säuren und Basen (Hard and Soft Acids and Bases)
IR-Spektroskopie	Infrarotspektroskopie
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ITO	Indiumzinnoxid (indium tin oxide)
LCD	Flüssigkristallanzeige (liquid crystal display)

LED	Lichtemittierende Dioden (light-emitting diodes)
M2EHPA	Mono-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (C ₈ H ₁₉ O ₄ P)
MIBK	Methylisobutylketon (C ₆ H ₁₂ O)
NMR-Spektroskopie	Kernspinresonanz-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance)
org	organisch (organic)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SANS	Kleinwinkel-Neutronenstreuung (small angle neutron scattering)
TBP	Tri- <i>n</i> -butylphosphat (C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P)
TMS	Tetramethylsilan (C ₄ H ₁₂ Si)
TOPO	Tri- <i>n</i> -octylphosphinoxid (C ₂₄ H ₅₁ OP)
Versatic10	Neodecansäure (C ₁₀ H ₂₀ O ₂)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	iii
1 Einleitung.....	7
2 Indium – Verfügbarkeit und Gewinnungstechnologien	10
2.1 Verfügbarkeit von Indium	10
2.2 Gewinnungstechnologien für Indium.....	13
2.2.1 Geeignete Extraktionssysteme für die In(III)-Extraktion	14
2.2.2 Struktur und Eigenschaften saurer phosphororganischer Verbindungen	16
2.2.3 Wechselwirkungen saurer phosphororganischer Verbindungen in wässriger und organischer Phase.....	18
3 Präzisierung der Aufgabenstellung.....	23
4 Extraktionsuntersuchungen.....	24
4.1 Material und Methoden	24
4.2 Untersuchung der Extraktion von In(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert	26
4.3 Untersuchung der Beladung der organischen Phase mit In(III).....	28
4.3.1 Variation der Ausgangskonzentration von In(III) in der wässrigen Phase.....	29
4.3.2 Variation des Phasenverhältnisses (wässrig/organisch) bei konstanter Konzentration von In(III) in der wässrigen Phase	31
4.4 Diskussion der Ergebnisse der Extraktionsuntersuchungen.....	34
5 Spektroskopische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der organischen Phasen.....	37
5.1 FT-IR-spektroskopische Untersuchungen.....	37
5.1.1 IR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen.....	40
5.1.2 IR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen in Gegenwart von In(III).....	42
5.1.3 Diskussion der Ergebnisse der IR-Spektroskopie	45

5.2	ESI-massenspektrometrische Untersuchungen	47
5.2.1	ESI-Massenspektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen.....	49
5.2.2	ESI-Massenspektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen in Gegenwart von In(III).....	54
5.2.3	Diskussion der Ergebnisse der ESI-Massenspektrometrie	59
5.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen	63
5.3.1	Vorversuche zur Bestimmung der Signallagen von A ¹ H in ¹ H NMR-Spektren.....	65
5.3.2	¹ H NMR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen.....	69
5.3.3	¹ H NMR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen in Gegenwart von In(III).....	70
5.3.4	Diskussion der Ergebnisse der ¹ H NMR-Spektroskopie.....	73
5.3.5	Vorversuche zur Bestimmung der Signallagen von A ¹ H in ³¹ P NMR-Spektren	78
5.3.6	³¹ P NMR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen.....	80
5.3.7	³¹ P NMR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen in Gegenwart von In(III).....	82
5.3.8	Diskussion der Ergebnisse der ³¹ P NMR-Spektroskopie.....	85
5.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	89
5.4.1	REM-Aufnahmen und EDX-Analyse der gebildeten 3ten Phase von A ³ H in Gegenwart von In(III).....	89
5.4.2	Diskussion der Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie	90
5.5	Zusammenfassende Diskussion der relevanten Ergebnisse	91
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	99
7	Abbildungsverzeichnis	101
8	Tabellenverzeichnis	104
	Literaturverzeichnis	106
	Danksagung	121
	Versicherung.....	122
	Anhang	A

1 Einleitung

Durch die fortschreitende Globalisierung entwickelt sich ein Wettbewerb zwischen Schwellenländern und Technologiestaaten um Rohstoffe und Märkte, wobei die Wirtschaft der Europäischen Union zunehmend als Kunde auf dem weltweiten Rohstoffmarkt fungiert [1, 2]. Um Versorgungssicherheit zu bieten, sind Strategien der Nachhaltigkeit durch geschlossene Kreisläufe von Metallen beim Abbau von Erzen über die Verwertung von End-of-Life-Produkten zu entwickeln, wodurch deutlich höhere Recyclingquoten und eine verbesserte Verarbeitung von Metallen unter Verwendung konventioneller und grüner Technologien zu realisieren sind [3]. Nötig ist dies, da die zunehmende Weltbevölkerung und das steigende Streben nach Wohlstand die Welt vor immer größer werdende Herausforderungen stellen [4], was für die existierende, hoch technologisierte Gesellschaft mit einem steigenden Bedarf sämtlicher Ressourcen, wie beispielsweise Wasser oder auch Metallen verbunden ist [3]. Probleme verursachen zusätzlich Paradigmenwechsel, wie beispielsweise die zunehmende Automatisierung und Digitalisierung, durch Verwendung von immer größer werdenden Flachbildschirmen und Touchscreens, aber auch die Realisierung des Klimawandels, welcher mit einem massiven Ausbau alternativer Energiequellen einhergeht [5]. Als Beispiel für innovative Technologien zur Energiegewinnung und -nutzung sind Windkraft- und Photovoltaikanlagen zu nennen, deren Produktion mit einem hohen Bedarf an Basismetallen, Edelmetallen und Technologiemetallen einhergeht [6]. Der Grund für die Nutzung dieser Metalle ist in der Notwendigkeit zum technologischen Zugang der speziellen Eigenschaften der einzelnen Elemente zu finden [4]. Diese weisen jedoch zum Teil geringe Gehalte in der Erdkruste auf und sind zusätzlich zumeist in komplexen Rohstoffen gebunden, wodurch die Gewinnung und die Verarbeitung aufwendiger Prozesse bedarf [7]. Daher hat die Europäische Union im Jahr 2008 eine Rohstoffinitiative gestartet [8]. Diese basiert auf der Entwicklung einer Bewertungsmethode für das Versorgungsrisiko sowie der wirtschaftlichen Bedeutung einzelner Rohstoffe. Das Ziel ist die Identifizierung der kritischen Rohstoffe für die Europäische Union. Eine Übersicht dazu liefert Abbildung 1, in welcher 41 kritische Minerale und Metalle betrachtet werden [9]. Die Rohstoffe im oberen Cluster sind durch eine hohe wirtschaftliche Bedeutung gepaart mit einem hohen Versorgungsrisiko gekennzeichnet. Diese 14 Rohstoffe wurden 2011 als besonders kritisch eingestuft [10].

Platingruppenmetalle, Seltene Erden, aber auch Gallium und Indium sind Bestandteil der dargestellten wirtschaftsstrategischen, kritischen Metalle. Ebenjene haben einen hohen Bedarf an der Entwicklung von Technologien für eine umfassende (Rück-)Gewinnung, mit dem Ziel die Nachhaltigkeit zu gewährleisten [3].

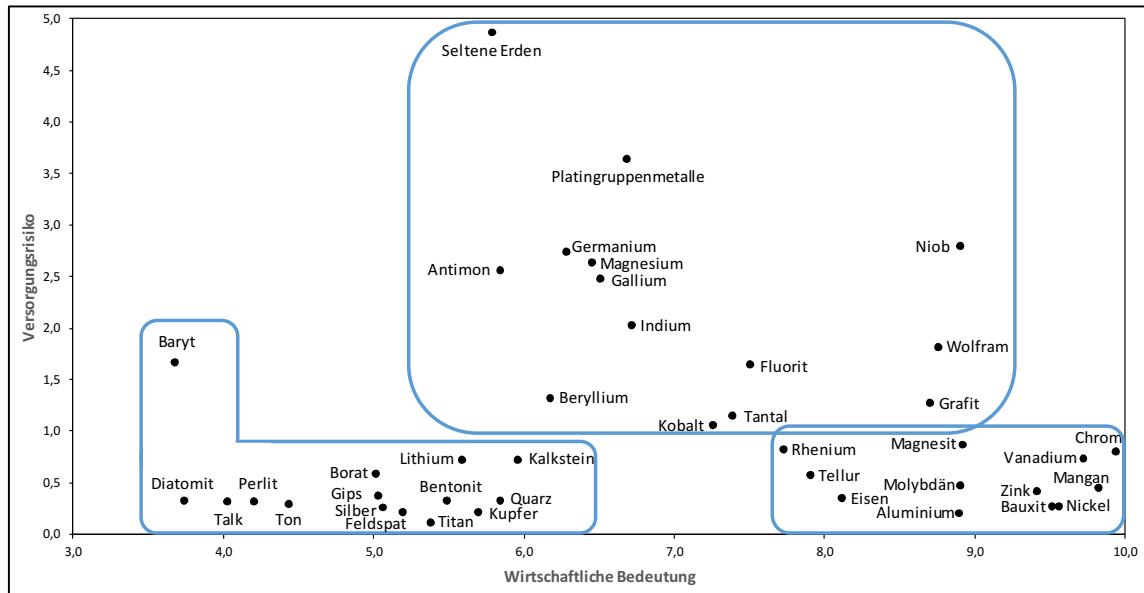


Abbildung 1: Kritische Rohstoffe aus Sicht der Europäischen Union. [9]

Eine der wirtschaftspolitischen Optionen, um die Verfügbarkeit für den europäischen Raum zu sichern, ist der Abschluss von Rohstoffabkommen. Dennoch bestehen weiterhin Abhängigkeiten zu Partnern. Als weitere Möglichkeit spielt die Forschung eine wesentliche Rolle, wodurch zum Beispiel die Potentiale für die Substitution einzelner Elemente in Applikationen untersucht werden [5, 8]. Weitere technologische Lösungsansätze können ebenso der Aufbau bzw. die Erweiterung der Primärproduktion, die Intensivierung des Recyclings oder die Steigerung der Ressourceneffizienz sein [5, 8].

Bertau [4] schreibt, dass die kritischen Metalle durch die Komplexität der Endprodukte dem Recycling entzogen werden. Deshalb müssen Technologien entwickelt und angewendet werden, welche für die komplexen Stoffströme sowie die geringen Konzentrationen der Zielelemente geeignet sind. Für elektronische Geräte bedeutet dies zu Beginn die mechanische Trennung von Gehäuse und Wertkomponenten, um eine erste Anreicherung der metallhaltigen Fraktion zu erzielen [11]. Die weitere Verarbeitung dieser Fraktion kann pyro- oder hydrometallurgisch erfolgen. Pyrometallurgische Prozesse sind nur für große Maßstäbe ökonomisch und können mit der Bildung von Abgasen, welche beispielsweise SO_2 , NO_x oder PO_x , Treibhausgase oder

toxische Metalle enthalten, verbunden sein, was eine zusätzliche Abgasreinigung erfordert. Zumeist werden konventionelle Primärenergieträger für das Aufbringen der notwendigen Energie genutzt, wodurch der ökologische Fußabdruck in den Blickpunkt rückt. Zudem können die in den Einsatzmaterialien enthaltenen Edelmetalle meist erst am Ende des Prozesses gewonnen werden. Dem gegenüber weisen hydrometallurgische Verfahren eine geringere Luftverschmutzung, zum Teil kürzere Prozesslaufzeiten sowie höhere Rückgewinnungsraten auf. Ein weiterer Vorteil ist, dass auch Elemente, welche zum Teil nur in sehr geringen Konzentrationen im Material enthalten sind, gezielt zurückgewonnen werden können. Als Nachteil muss der erhöhte Wasserverbrauch genannt werden, welcher in der Zukunft einen größer werdenden Einflussfaktor darstellt. Eine typische hydrometallurgische Verfahrensweise beinhaltet die Laugung der Wertmetalle, ihre anschließende Trennung und Aufkonzentrierung durch die Solventextraktion, bestehend aus einem Extraktions- und einem Reextraktionsschritt, sowie die Gewinnung der Zielprodukte, schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

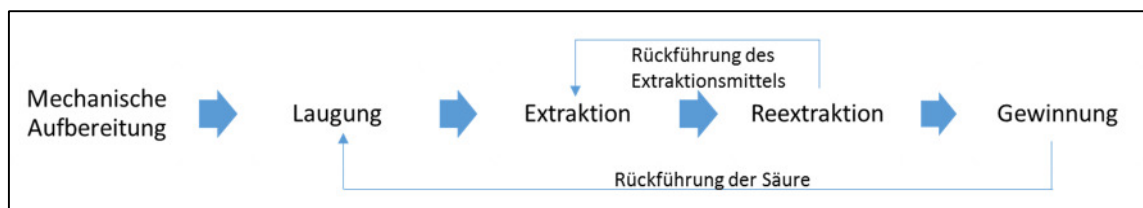


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer hydrometallurgischen Metallgewinnung.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden drei phosphororganische Extraktionsmittel, welche sich in ihren Substituenten unterscheiden, für den Einsatz in der Solventextraktion von Indium untersucht. Die Ergebnisse der Extraktionsuntersuchungen werden mit in der Literatur vorhandenen Daten verglichen. Die Charakterisierung der Spezies in der organischen Phase erfolgt durch spektroskopische und bildgebende Verfahren. Diese Erkenntnisse führen insgesamt zu einem besseren Verständnis der Reaktionen bei der Extraktion von In(III) mit diesen sauren phosphororganischen Verbindungen. Gleichzeitig erlauben sie eine qualifizierte technologische Bewertung ihres möglichen Einsatzes sowie eine Optimierung des Prozesses.

2 Indium – Verfügbarkeit und Gewinnungstechnologien

2.1 Verfügbarkeit von Indium

Freiberg ist eng mit der Geschichte von Indium verknüpft. Im Jahr 1863 entdeckten Ferdinand Reich und Theodor Richter das Element an der Bergakademie Freiberg bei dem Versuch, mutmaßlich enthaltenes Thallium im Mineral Sphalerit (Zinkblende, ZnS) nachzuweisen [12]. Dabei konnte durch die Anwendung der Spektralanalyse eine nicht zuordenbare indigoblaue Linie detektiert werden, welche auf das bis dahin unbekannte Element hindeutete [12].

Zinkblende stellt mit einem durchschnittlichen Gehalt von 60-100 ppm Indium das bedeutendste Mineral für dessen Gewinnung dar [13]. Indium-Mineralen, wie Indit (FeIn₂S₄), Laforêtit (AgInS₂) oder Roquesit (CuInS₂) [14], sind nicht in angereicherter Form in Lagerstätten zu finden. Weitere Minerale, in welchen Indium gebunden ist, sind beispielsweise Chalkopyrit (Kupferkies, CuFeS₂) und Galenit (Bleiglanz, PbS). Die primäre Produktion von Indium ist demnach immer an die Gewinnung der Basismetalle Blei, Kupfer und Zink gebunden. Diese Abhängigkeit wird durch das von Verhoef und Reuter entwickelte Metallrad in Abbildung 3 verdeutlicht [7]. Dieses veranschaulicht die Verknüpfung von Basismetallen mit Nebenprodukten in Erzlagerstätten sowie deren Potential zur Rückgewinnung.

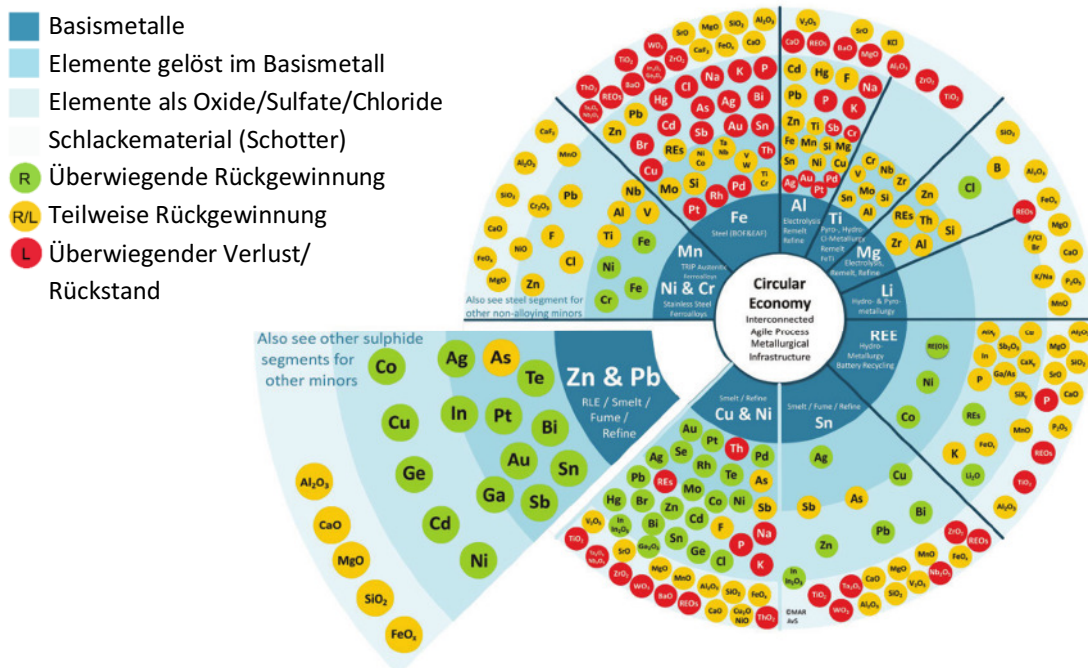


Abbildung 3: Metallrad von Verhoef und Reuter zur Verknüpfung von Basismetallen und Nebenprodukten in Mineralen. [15]

Es ist ersichtlich, dass Technologiemetalle, wie Gallium, Germanium und insbesondere Indium in den Basismetallen gelöst sind und nur als Nebenprodukte erzeugt werden können. Eine Steigerung der Primärproduktion von Indium zur Deckung des stetig wachsenden Bedarfs ist somit nur schwer umsetzbar. So ist die Produktion von Indium von 1973 bis zum Jahr 2013 um 1377 % gestiegen, wohingegen für Zink und Kupfer nur Steigerungen von 135 % und 165 % zu beobachten waren [16]. Insgesamt ergibt sich für Indium eine kumulative Minenproduktion von 80 % bezogen auf die letzten 30 Jahre [17]. Frenzel et al. [13] entwickelten eine Methode zur Bewertung des Versorgungspotentials, welche auf detaillierten Schätzungen der aus verschiedenen Rohstoffen extrahierbaren Mengen von Indium auf Grundlage der aktuellen Marktpreise und anwendbaren Technologien basiert. Das Ergebnis zeigt, dass das Versorgungspotential für Indium bezogen auf die Primärproduktion dreifach höher ist und der Bedarf von Indium durch die Primärproduktion gedeckt werden kann [13]. Aufgrund der hohen Wachstumsraten für Indium ist die Wahrscheinlichkeit für das Erreichen der maximalen Produktionskapazitäten sehr hoch, was die technologische (Weiter-)Entwicklung zukünftig beschränken kann. Ein gutes Beispiel für den Wandel in der Rohstoffpolitik ist China, welches bis zum Jahr 2012 als Indium-Exporteur galt und mittlerweile Indium importiert, um den steigenden Bedarf im eigenen Land zu decken [18].

Um die Versorgungssicherheit für Indium in der Zukunft zu gewährleisten, müssen die Strategieansätze für einzelne Länder bzw. Regionen differenziert betrachtet werden. Für Australien, einem der größten Rohstoffproduzenten weltweit, wird durch Werner et al. [19] die Produktion von Indium aus Minenrückständen und End-of-Life-Produkten analysiert. Es wird gezeigt, dass große Mengen von Indium bei der Produktion der Basismetalle in den Rückständen der Aufbereitung verbleiben [19, 20]. Da Indium in diesen Rückständen gegenüber End-of-Life-Produkten zum Teil höhere Gehalte aufweist, bietet eine Verbesserung des Ausbringens von Indium, beispielsweise bei der Gewinnung von Zink, für Australien ein großes Potential. Für die Europäische Union stehen derartige Ressourcen weit weniger zur Verfügung. Um die Verfügbarkeit von Indium für die hochtechnologisierte Industrie in Europa zu sichern, ist das Recycling von End-of-Life-Produkten von essentieller Bedeutung.

Die Hauptanwendungen von Indium sind in der Unterhaltungselektronik, in Form von Liquid-Crystal-Displays (LCD) oder lichtemittierenden Dioden (LED), sowie bei der regenerativen Energiegewinnung durch Photovoltaikanlagen (Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid-Panels, CIGS) zu finden [21]. Die wichtigste Verbindung ist Indium-Zinn-Oxid (ITO) [22], welches sich durch Transparenz und elektrische Leitfähigkeit auszeichnet, wodurch es in Form von Leiterbahnen in Touchscreens und Bildschirmen genutzt wird [23]. Der Absatz von LCD-Geräten, welche hauptsächlich in China, Südkorea und Japan [24] produziert werden, hat sich in Deutschland von 2005 bis 2017 etwa versiebenfacht [25]. Gleichzeitig liegt die Nutzungsdauer dieser Geräte durchschnittlich zwischen drei bis fünf Jahren [26, 27], was mit einer deutlichen Steigerung der Menge an Abfallprodukten und somit potentiellen sekundären Rohstoffen verbunden ist. Auf Grund der geringen Konzentration von Indium in den Endprodukten ist die Rückgewinnung von Indium aufwendig und kostenintensiv und besitzt nur ein geringes ökonomisches Potential. Die Recyclingquote für Indium bei End-of-Life-Produkten lag beispielsweise im Jahr 2012 unter einem Prozent [28].

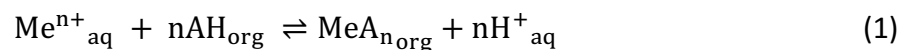
Ein zentraler Ansatz zur nachhaltigen Verwendung von Ressourcen entsprechend dem Kreislaufwirtschaftsgesetz ist die Vermeidung von Abfällen durch den Einsatz von Geräten und Materialien in einem neuen Anwendungsbereich (Second-Life). Ist diese Möglichkeit nicht gegeben, müssen Lösungsansätze generiert werden, um das Recycling beispielsweise von LCD-Bildschirmen zu optimieren. Verbesserungen im Produktdesign und Abfallmanagement können hierbei tragbare Konzepte sein [19]. Bertau [4] beschreibt beispielsweise die Entwicklung von Wertschöpfungsketten, wonach einzelne Stoffströme, unabhängig von ihrer Herkunft (Bergbau oder Recycling) miteinander zu kombinieren sind, um eine Wiedergewinnung der Zielelemente in Primärproduktqualität zu ermöglichen. Dabei verweist er auf die modularisierte Rohstoffproduktion, da kein Produzent Lösungen für alle auftretenden Herausforderungen allein entwickeln kann [4].

2.2 Gewinnungstechnologien für Indium

Als pyrometallurgische Verfahren für die (Rück-)Gewinnung von Indium sind Pyrolyseprozesse [11], wie die Vakuum-Chlorierung [29, 30] sowie die Vakuum-Karbon-Reduktion [31], oder Schmelzprozesse [32] zu nennen. Typische hydrometallurgische Verfahren basieren auf der Laugung indiumhaltiger Fraktionen, wie LCD-Schrotten, und der anschließenden Abtrennung und Aufkonzentration des In(III) durch Membranverfahren [33, 34], Ionenaustauscher [35-37] oder Solventextraktion [26, 38-41].

Die Solventextraktion ist ein Trennprozess zur selektiven Entfernung eines gelösten Stoffes, beispielsweise eines Wertmetallions, aus einem Gemisch, welches durch Laugung von primären und sekundären Rohstoffen mit Mineralsäuren entstehen kann. Um die Zielkomponente, im vorliegenden Fall In(III), zu extrahieren, wird die wässrige Phase mit einer organischen Phase, die ein Extraktionsmittel gelöst in einem Verdünnungsmittel enthält, in Kontakt gebracht. Das Extraktionsmittel bildet mit der Zielkomponente Komplexe und überführt sie in die organische Phase. Voraussetzungen für einen derartigen Prozess sind eine stabile Wechselwirkung der beiden Komponenten sowie die weitgehende Unlöslichkeit der beiden Phasen ineinander.

Bei den gebräuchlichen Extraktionsmitteln wird allgemein zwischen solvatisierenden, anionen- und kationenaustauschenden Verbindungen unterschieden. Das Extraktionsgleichgewicht für einen Kationenaustausch wird durch Gleichung (1) beschrieben. Positiv geladene Metallkationen reagieren mit einem sauren Extraktionsmittel, einer organischen Säure oder einem sauren Chelatbildner, und bilden in der organischen Phase Metallkomplexe, während die vom sauren Extraktionsmittel abgegebenen Protonen sich in der wässrigen Phase anreichern.



Dieses Bruttogleichgewicht hängt von mehreren Teilgleichgewichten ab. Dazu gehören das Verteilungsgleichgewicht des Extraktionsmittels und des gebildeten Komplexes, das Komplexbildungsgleichgewicht, das Assoziationsgleichgewicht sowie das Dissoziationsgleichgewicht, die insgesamt den Verlauf der Extraktion entscheidend beeinflussen.

2.2.1 Geeignete Extraktionssysteme für die In(III)-Extraktion

Die Solventextraktion ist Gegenstand zahlreicher Studien zur Entwicklung von Verfahren zur Abtrennung und Anreicherung von In(III) aus primären und sekundären Rohstoffen. Hierbei werden sowohl anionenaustauschende [42-44], solvatisierende [38, 41, 44-46] als auch kationenaustauschende Extraktionsmittel [38-40, 47-53] eingesetzt, wobei die Auswahl einer geeigneten Verbindung durch die chemische Zusammensetzung der Prozesslösung, die vorliegende In(III)-Spezies, zusätzliche Komponenten bzw. den pH-Wert bestimmt wird.

Avila Rodriguez et al. [54] beschreiben die Laugung von Flugstäuben der Zinkgewinnung durch konzentrierte Salzsäure. In der dabei entstehenden wässrigen Lösung liegen Chlorokomplexe ($[\text{InCl}_4]^-$) vor, die durch protonierte, hydrophobe Alkylamine im Rahmen eines Anionenaustauschs extrahiert werden können [43].

Für die Extraktion von In(III)-Chlorokomplexen können ebenfalls solvatisierende Extraktionsmittel, wie Methylisobutylketon (MIBK), Tri-*n*-butylphosphat (TBP) oder Tri-*n*-octylphosphinoxid (TOPO) eingesetzt werden. MIBK weist im Vergleich zu den anderen Extraktionsmitteln eine relativ hohe Wasserlöslichkeit auf, was zu Verlusten des Extraktionsmittels führt und zusätzliche Prozessschritte zur Reinigung des Raffinats erfordert [48]. Somit ist das Verfahren wenig ökologisch und ökonomisch. Die In(III)-Extraktion durch TBP wird unter anderem von Virolainen untersucht, wobei er aufzeigt, dass In(III) aus chloridischen und aus sulfatischen Lösungen ab Säurekonzentrationen größer 2 M bzw. 9 M extrahiert werden kann [41]. Solch hohe Säurekonzentrationen können eine erhöhte Korrosion der Behälter verursachen. TOPO, gelöst in Kerosin, wird ebenfalls als Extraktionsmittel zur Extraktion von In(III) untersucht, zeigt aber nur eine geringe Extraktion im dargestellten Parameterfeld [46]. Gupta et al. [45] untersuchen die Verwendung von Cyanex923, eine Mischung aus vier verschiedenen Phosphinoxiden, als Extraktionsmittel, welches gegenüber TOPO vorteilhaft ist, da es bei Raumtemperatur flüssig und mit den üblicherweise verwendeten organischen Lösungsmitteln vollständig mischbar ist. Eine zusätzliche Komplikation entsteht allerdings durch die Coextraktion von Fe(III), Ga(III) und Sb(III) unter den gewählten Bedingungen [45].

Am häufigsten werden zur In(III)-Extraktion kationenaustauschende Extraktionsmittel eingesetzt, wie organische Carbon- oder Phosphorsäuren [44]. Das wohl am meisten verwendete Extraktionsmittel für In(III) ist Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure (D2EHPA), mit einem sehr guten Extraktionsvermögen bei geringen pH-Werten (<1) [46, 55]. Den Einsatz von Neodekansäure (Versatic10), einer organischen Carbonsäure, zur Extraktion von In(III), vergleicht Power Porto mit D2EHPA [46]. Die Ergebnisse zeigen bei gleichen Versuchsbedingungen eine deutlich bessere Extraktion von In(III) durch die Phosphorsäure. Die Untersuchungen von Power Porto [46] zeigen, dass Phasenverhältnisse von wässriger zu organischer Phase von bis zu 30:1 möglich sind, wodurch In(III) in der organischen Phase stark angereichert werden kann. Ruan et al. [38] stellen die hohe Kapazität sowie die guten Trenneigenschaften von D2EHPA heraus.

Neben D2EHPA werden phosphorhaltige Extraktionsmittel in der Literatur zahlreich untersucht und miteinander verglichen, Bis-(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinsäure (Cyanex272), 2-Ethylhexylphosphonsäure Monoethylhexylester (EHEHPA) sind häufig Gegenstand dieser Untersuchungen. Weitere phosphorhaltige Extraktionsmittel sind die Mono-(2-ethylhexyl)phosphorsäure [51] oder (*N,N*-Di-2-ethylhexyl)amino-Methylphenylphosphinsäure [53].

Gupta et al. [56] beschreiben die Extraktion von In(III) durch Cyanex272 und zeigen quantitative Extraktionen bis zu Säurekonzentrationen von 0,1 mol/L. Durch Anstiegsanalysen wird die extrahierte Spezies in Form von $\text{In}(\text{OH})\text{A}_2$ bestimmt. Das chemische Gleichgewicht stellt sich nach fünf Minuten Kontaktzeit ein. Vergleichbare Kontaktzeiten zum Erreichen des Gleichgewichts sind auch für EHEHPA und D2EHPA in der Literatur beschrieben [46, 57].

Die Aufbereitung von Ätzlösungen aus der Herstellung von LCD-Bildschirmen zur Rückgewinnung von In(III) durch Verwendung von EHEHPA untersuchen Kang et al. [52]. Dabei kann In(III) bis zu Säurekonzentrationen von 0,5 mol/L quantitativ extrahiert werden. Durch Verwendung von chloridischen Lösungen werden Coextraktionen von Eisen, Molybdän und Zinn beobachtet.

Sato und Sato [50] vergleichen die Extraktion von In(III) durch EHEHPA und D2EHPA, untersuchen zusätzlich die beladenen organischen Phasen mittels spektroskopischer Methoden und schreiben, dass die Bildung polymerer Komplexe im Bereich hoher

Beladungen möglich sei. Allerdings sind der Literatur keine NMR-Spektren beigefügt, welche die dargelegten Erkenntnisse belegen. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Sato beschreiben Fleitlikh et al. [58], dass sich Komplexe der Art $\text{In}(\text{A})_3(\text{AH})_3$ in der organischen Phase bilden.

Insgesamt ist der Literatur zu entnehmen, dass es immer wieder zu unvollständigen Phasentrennungen, zur Emulsionsbildung oder dem Auftreten einer dritten Phase kommen kann [38, 46, 59-61]. Außerdem wird vor allem für Cyanex272 eine geringere Kapazität für die Extraktion von $\text{In}(\text{III})$ im Vergleich mit EHEHPA oder D2EHPA erwähnt [56]. Ähnliche Beobachtungen können auch bei der Extraktion von dreiwertigen Seltenen Erden mit den genannten Extraktionsmitteln gemacht werden. Die für die Extraktion von $\text{In}(\text{III})$ untersuchten sauren phosphororganischen Extraktionsmittel werden zahlreich für die Extraktion und Separation von Seltenen Erden angewandt. So kann Quinn [61] bei der Extraktion von $\text{Y}(\text{III})$ durch Cyanex272 bereits bei Beladungen von 10 % die Bildung einer dritten Phase beobachten. Li et al. [62] zeigen, dass bei der Extraktion von $\text{Nd}(\text{III})$ mit EHEHPA eine dritte Phase gebildet wird, die auf polymere Komplexe zurückgeführt werden kann. Die gebildeten Komplexe besitzen eine geringere Löslichkeit in der organischen Phase als die Monomere und separieren sich deshalb, weshalb es zu Komplikationen bei der Phasentrennung kommt. Es werden Beladungen bis 50 % in der organischen Phase bezogen auf die monomere Spezies erzielt.

2.2.2 Struktur und Eigenschaften saurer phosphororganischer Verbindungen

In den zuvor beschriebenen Verfahren zur Separation und Anreicherung von $\text{In}(\text{III})$ handelt es sich bei den eingesetzten Extraktionsmitteln um Derivate von Phosphor-, Phospon- und Phosphinsäure, welche neben der charakteristischen Säurefunktion Alkoxy- und Alkylsubstituenten am zentralen Phosphoratom aufweisen. Durch Variation der Substituenten lassen sich gezielt die Eigenschaften dieser Säuren beeinflussen [63-66]. Speziell die Dialkylphosphorsäuren finden verbreitet Anwendung, wobei es sich im Fall von D2EHPA um den Diester der Phosphorsäure mit 2-Ethylhexanol handelt. Der Einsatz von Phospon- bzw. Phosphinsäure ist mit einer Abnahme der Anzahl an Alkoxysubstituenten und der Erhöhung der Anzahl an Alkylsubstituenten verbunden. Technische Bedeutung haben insbesondere EHEHPA und Cyanex272. Alle

drei Verbindungen weisen verzweigte Alkylreste auf. Die jeweiligen Strukturformeln dieser drei Extraktionsmittel sind in Abbildung 4 dargestellt. Für diese Arbeit werden im weiteren Verlauf entsprechend die Bezeichnungen A^1H , A^2H und A^3H verwendet.

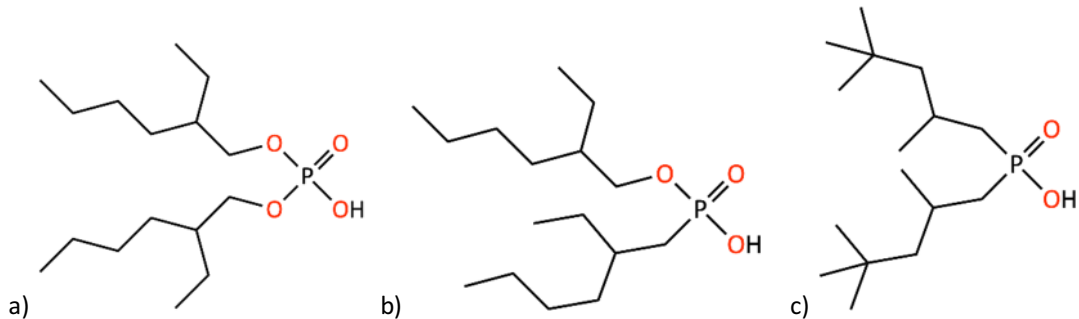


Abbildung 4: Chemische Struktur von
a) Phosphorsäure, D2EHPA, A^1H (2OR-Substituenten)
b) Phosphonsäure, EHEHPA, A^2H (1OR-Substituent)
c) Phosphinsäure, Cyanex272, A^3H (kein OR-Substituent).

Die jeweiligen Substituenten beeinflussen die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Verbindungen in charakteristischer Weise. Dabei können sowohl elektronische als auch sterische Effekte auftreten. Änderungen der elektronischen Umgebung des Phosphoratoms auf Grund induktiver Effekte wirken sich auf die typischen Eigenschaften der sauren OH- sowie der basischen P=O-Funktion aus [65-67]. Mit steigender Anzahl von elektronenziehenden Alkoxysubstituenten wird insbesondere der saure Charakter der OH-Funktion erhöht [68]. A^1H mit zwei Alkoxygruppen besitzt deshalb die größte Säurestärke. Insgesamt ergibt sich die abgestufte Reihe der pK_a -Werte für die drei Extraktionsmittel zu $A^1H < A^2H < A^3H$, ersichtlich in Tabelle 1. Auch der basische Charakter der P=O-Gruppe verändert sich unter dem Einfluss der Substituenten. Daasch und Smith [69] können einen Zusammenhang zwischen der elektronischen Wirkung der Substituenten und der Lage der Absorptionsbanden der P=O-Gruppe im Infrarot-Spektrum aufzeigen. Bell et al. [70] bestätigen das anhand weiterer Beispiele neutraler dreifach substituierter Phosphor(V)-Verbindungen.

Sterische Effekte beruhen bei den betrachteten Extraktionsmitteln auf Verzweigungen der Alkylreste in den Substituenten am Phosphoratom. Der Einfluss ist umso größer je näher die Alkylketten am Phosphoratom angeordnet sind [67, 71]. Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit dazu erhaltenen Ergebnisse werden in Abschnitt 5 diskutiert.

Tabelle 1: Eigenschaften der eingesetzten sauren phosphororganischen Verbindungen.

Eigenschaften	D2EHPA	EHEHPA	Cyanex272	Referenz
	A ¹ H	A ² H	A ³ H	
	Phosphorsäure	Phosphonsäure	Phosphinsäure	
pK _a ^a	3,49	4,80	5,88 ^b	[63]
	3,57	4,10	5,05	[72]
Polarer Charakter P–OH-Bindung	← zunehmend →			
Polarer Charakter P=O-Bindung	← zunehmend →			
Löslichkeit in der wässrigen Phase in g/L			0,016 (pH 2,6)	[73]
	0,012	0,029	0,038 (pH 3,7)	[74]

^a pK_a-Werte bestimmt für Wasser/Ethanol-Gemisch (25/75 v/v)

^b Wert für Di-(2-ethylhexyl)phosphinsäure

2.2.3 Wechselwirkungen saurer phosphororganischer Verbindungen in wässriger und organischer Phase

Die Kenntnis der wesentlichen Wechselwirkungen eines Extraktionssystems ist Voraussetzung für einen optimierten Extraktionsprozess. Die zentralen Einflussfaktoren resultieren aus der Zusammensetzung von wässriger und organischer Phase sowie den gewählten experimentellen Bedingungen. Die organische Phase enthält das Extraktionsmittel, gelöst in einem weitgehend wasserunlöslichen Verdünnungsmittel sowie gegebenenfalls einen Modifier. Die aliphatischen oder aromatischen Verdünnungsmittel sollten chemisch möglichst inert sein sowie eine gute Löslichkeit für Extraktionsmittel und extrahierten Metallkomplex aufweisen. Sie gewährleisten außerdem die Einstellung der notwendigen Extraktionsmittelkonzentration sowie günstiger Phasentrenneigenschaften im wässrig-organischen Zweiphasensystem. Dazu kann auch der Einsatz von Modifiern, zum Beispiel polaren Alkoholen, beitragen. Diese können insbesondere die im Prozess störende Bildung einer zweiten organischen Phase verhindern.

Die Extraktion von Metallionen durch saure phosphororganische Verbindungen setzt sich aus diversen Gleichgewichten in den beiden Phasen sowie an der Phasengrenze zusammen und ist insgesamt sehr komplex. Zur umfassenden Beschreibung müssen diese aufgeklärt und in Abhängigkeit von den spezifischen Einflussfaktoren, wie unter anderem Konzentration der Komponenten, pH-Wert und Temperatur, untersucht werden. Dafür ist die Betrachtung aller Teil- und Nebenreaktionen erforderlich, wie Assoziations-, Verteilungs- und Dissoziationsgleichgewicht der Extraktionsmittel, aber auch Komplexbildungs- und Verteilungsgleichgewicht der extrahierten Komplexe. Für ihre thermodynamische Beschreibung müssen bestimmte Randbedingungen eingehalten werden, die eine qualitative Auswertung erlauben. Anstiegsanalysen erfordern eine Konstanz der Aktivitätskoeffizienten in beiden Phasen und sind deshalb auf verdünnte Lösungen beschränkt. Für praktische Anwendungen sind derartige Untersuchungen nur von begrenzter Aussagekraft hinsichtlich der Charakterisierung der Spezies, da die Konzentrationen in der Regel größer sind. In diesem Fall lassen sich aber Informationen zur Zusammensetzung der extrahierten Spezies aus Isothermen gewinnen, wobei spektroskopische Analysen die Bestimmung der gebildeten Spezies unterstützen.

Bei den verwendeten sauren phosphororganischen Verbindungen (vgl. Abbildung 4) handelt es sich um typisch amphiphile Substanzen mit hydrophoben Alkylketten auf der einen Seite und einer hydrophilen, polaren Kopfgruppe als reaktivem Zentrum auf der anderen Seite [75]. Diese Struktur ist dafür verantwortlich, dass Selbstorganisationsprozesse in der organischen Phase ablaufen können und in Abhängigkeit von den experimentellen Bedingungen kleinere und größere Assoziate gebildet werden. Die möglichen Vorgänge werden durch die Gleichgewichte in Abbildung 5 illustriert. Sie beruhen auf schwachen nicht kovalenten Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrücken, und können mit der Überführung von Wassermolekülen verknüpft sein.

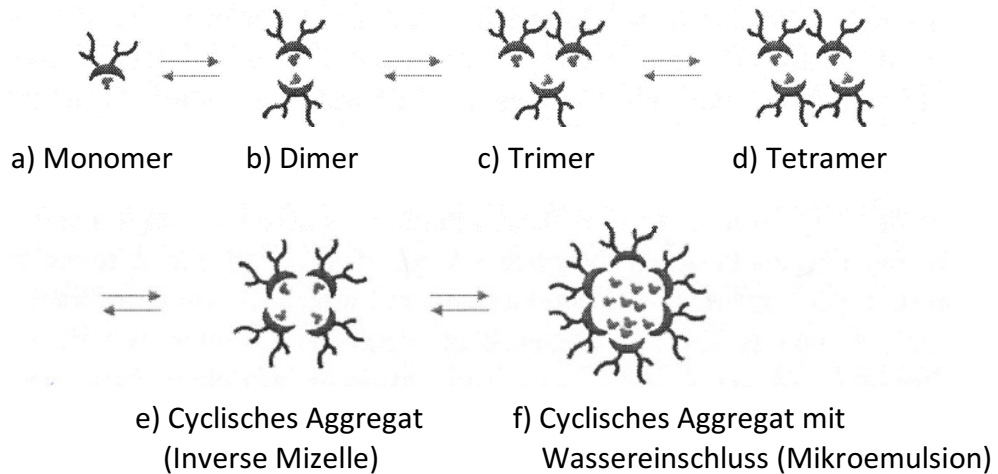


Abbildung 5: Aggregationsgleichgewichte von amphiphilen Extraktionsmitteln ausgehend von Monomeren a) über Dimere b), Trimere c) und Tetramere d) zu inversen Mizellen e) bzw. Mikroemulsionen f). [76]

Für die sauren phosphororganischen Extraktionsmittel ist es charakteristisch, dass ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht in Lösung vorliegt [77, 78], angegeben in Gleichung (2).



So liegt A^1H in polaren Lösungsmitteln (zum Beispiel Alkoholen) als Monomer und in unpolaren Lösungsmitteln (zum Beispiel langkettige, aliphatische Kohlenwasserstoffe) als Dimer vor [78, 79]. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel kann es auch zur Bildung von Oligomeren kommen [80]. In Abbildung 6 ist die dimere Molekülstruktur mit den ausgebildeten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen für A^1H dargestellt.



Abbildung 6: Dimere Molekülstruktur saurer phosphororganischer Verbindungen am Beispiel A^1H .

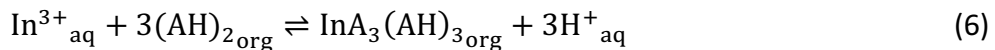
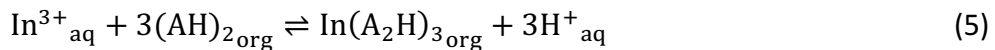
Die gebildete Struktur der Extraktionsmittel ist konzentrationsabhängig. Bei hohen Konzentrationen kann die Assoziation auch zu inversen Mizellen oder Mikroemulsionen führen (Abbildung 5) [81, 82]. Mizellen sind selbstorganisierte Assoziationskolloide, das heißt zusammengesetzte Molekülkomplexe aus grenzflächenaktiven Substanzen [83], welche eine höhere Ordnung repräsentieren. Die bei der Extraktion gebildeten inversen Mizellen beruhen auf einer Assoziation von monomeren Extraktionsmittelmolekülen über Wassermoleküle, die dann das extrahierte Metall gebunden über die Bindungsfunktion enthalten. Oberhalb einer bestimmten Konzentration, der

sogenannten kritischen Mizellkonzentration, kann die Assoziation durch physikalisch-chemische Messmethoden, wie beispielsweise NMR-Spektroskopie, Lichtstreuung oder Kleinwinkel-Neutronenstreuung (engl. small angle neutron scattering, SANS) charakterisiert werden [84, 85].

Bei der Extraktion kommt es bei der Vermischung von wässriger und organischer Phase zur Ausbildung einer Phasengrenze, welche eine entscheidende Rolle für den Stoffübergang spielt, da sich an ihr sowohl das Verteilungsgleichgewicht (3) als auch das Dissoziationsgleichgewicht (4) einstellen.

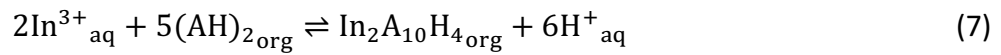


Die in der Literatur ermittelten Gesamtreaktionen (Gleichungen (5) und (6)) für die Extraktion von In(III) schließen diese beiden Gleichgewichte sowie das Komplexbildungs- und Verteilungsgleichgewicht der extrahierten Komplexe ein.



Bei den gebildeten Komplexen wird unterschieden, ob die Dimerstruktur des Extraktionsmittels erhalten bleibt (Gleichung (5)) [86-89] oder der Komplex aus drei deprotonierten und drei nicht deprotonierten Monomeren (Gleichung (6)) gebildet wird [50, 90]. Für Gleichung (6) spricht, dass im Bereich der Phasengrenze eine Erhöhung der Polarität ausgehend von der organischen zur wässrigen Phase auftritt, welche zu einer Abnahme der Dimerkonzentration führen kann, da die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Extraktionsmittelmolekülen aufgehoben werden und sich neue Wechselwirkungen zwischen Extraktionsmittel- und Wassermolekülen ausbilden können [75, 78, 79].

Bei Erhöhung der In(III)-Konzentration in der organischen Phase können sich auch polymere In(III)-Komplexe bilden [50]. Eine entsprechende Reaktion für die Bildung dimerer Komplexe beschreibt Gleichung (7), wobei der Anteil der an der Komplexbildung beteiligten Extraktionsmittelmoleküle im Vergleich zu Gleichung (5) bzw. (6) abnimmt.



Durch Scheffler [91] wird nachgewiesen, dass die Anzahl der nicht deprotonierten Liganden im gebildeten Komplex mit steigender Beladung der organischen Phase abnimmt. Änderungen in der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe in Abhängigkeit der Beladung sowie die Ausbildung polymerer Komplexe werden durch verschiedene Autoren beschrieben [92-94]. Es entstehen Ketten oder Netzwerke, die sowohl die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts der gebildeten In(III)-Komplexe als auch deren Löslichkeit beeinflussen.

3 Präzisierung der Aufgabenstellung

Basierend auf den aus der Literatur bekannten Extraktionssystemen zur In(III)-Extraktion werden in der Arbeit die kommerziell verfügbaren Extraktionsmittel Cyanex272, EHEHPA und D2EHPA untersucht. Eine Reihe von vergleichenden Studien zur Extraktion von In(III) durch diese Extraktionsmittel liegen in der Literatur vor, wobei offene Fragestellungen bezüglich der Zusammensetzung der extrahierten Komplexe sowie dem Beladungsverhalten der sauren phosphororganischen Verbindungen bestehen. So sind hohe Beladungen der organischen Phase mit In(III) für D2EHPA bei deutlich geringeren Extraktionsmittelkonzentrationen im Vergleich zu Cyanex272 möglich [56, 95]. Weiterhin sind technologisch relevante Phänomene, wie eine unvollständige Phasentrennung nach der Extraktion unzureichend geklärt. Für einen optimalen Prozessablauf ist es wichtig, diese Phänomene und deren Ursachen aufzuklären und das optimale Extraktionsmittel zu definieren.

Die Durchführung von Beladungsexperimenten mit anschließender Untersuchung der mit In(III) beladenen organischen Phasen durch spektroskopische Methoden ermöglicht die Detektion von Unterschieden, die bei der Extraktion von In(III) in der organischen Phase gebildeten Komplexe. Diese Ergebnisse gilt es auszuwerten und die erzielten Erkenntnisse der molekularen Chemie mit dem Prozess der Extraktion in Zusammenhang zu bringen. Die Charakterisierung dieser Effekte dient dazu, Phänomene, wie die Emulsionsbildung, erklären zu können und darauf aufbauend die technologische Sicherheit der Prozesse zu verbessern. Im Mittelpunkt der vorliegenden Dissertation steht die Untersuchung und Diskussion von Wechselwirkungen zwischen den Extraktionsmittelmolekülen, zwischen Extraktionsmittel und Metallion In(III) sowie zwischen Extraktionsmittel und Verdünnungsmittel.

4 Extraktionsuntersuchungen

4.1 Material und Methoden

Die wässrige Phase wird durch Auflösen von wasserfreiem In(III)-sulfat (Merck, Reinheit >98 %) in destilliertem Wasser hergestellt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt durch Zugabe von Schwefelsäure (Roth, Reinheit 98 %). Die pH-Werte werden durch eine Glaselektrode Typ InLab®Micro von METTLER TOLEDO, welche an ein Almemo®2590-Messgerät der Firma Ahlborn angeschlossen ist, bestimmt. Indium ist in der Oxidationsstufe +III stabil und kann unter Hydrolyse in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Konzentration in Lösung als freies In^{3+} -Ion oder in Form von Hydroxo-Komplexen $[\text{InOH}]^{2+}$, $[\text{In}(\text{OH})_2]^+$ oder $[\text{In}(\text{OH})_4]^-$ vorkommen [96]. Die Hydroxo-Komplexe sind bei höheren pH-Werten stabil, wohingegen bei pH-Werten kleiner 3 die unhydrolysierte Spezies der In(III)-Ionen dominiert. In sauren Salzlösungen gilt der Aquaindiumkomplex $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ als Hauptkomponente [96]. Dies wird unter anderem durch Ergebnisse von Ashworth bestätigt, welche die Spezies von Indium im Sulfatsystem untersucht hat [97]. Der Aquaindiumkomplex weist eine oktaedrische Konfiguration auf, wobei die Koordinationsplätze durch die Sauerstoffatome der sechs Wassermoleküle besetzt werden [96]. Die Extraktionsuntersuchungen werden im pH-Bereich von 0,0-2,0 durchgeführt, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die vorliegende und entsprechend extrahierte Spezies In(III) ist. Die Tendenz von Indium als dreifach positiv geladenes Teilchen Komplexe zu bilden, wird durch die angesprochenen Hydroxo- aber auch bekannte Chloro-Komplexe gezeigt [96]. Speziell die OH^- -Ionen gelten als „harte“ Liganden nach dem HSAB-Prinzip, welche eine hohe Neigung besitzen, mit „harten“ Ionen, wie In^{3+} es ist, Komplexe zu bilden.

Die organische Phase setzt sich aus dem Extraktionsmittel und einem Verdünnungsmittel zusammen. Beim Lösungsmittel handelt es sich um Kerosin (Baker, Isoparaffin). Die verwendeten Extraktionsmittel werden in der nachfolgenden Tabelle 2 dargestellt. Die Konzentration der Extraktionsmittel beträgt in allen Versuchen 0,2 M bezogen auf die Monomere der Hauptkomponenten $\mathbf{A}^1\text{H}$, $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$. Insbesondere saure phosphororganische Verbindungen zeigen eine große Vielfalt an Komplexverbindungen mit In(III). Unterstützt wird die Komplexbildung durch den

oxophilen und Lewis-sauren Charakter des Indiums [98], wodurch sich die sehr gute extraktive Wirkung der sauren phosphororganischen Verbindungen erklären lässt.

Tabelle 2: Verwendete Extraktionsmittel

Extraktionsmittel	Hersteller/ Reinheit	Hauptwirkkomponente	Bezeichnung	Hauptverunreinigung
D2EHPA	AlfaAeser >95 %	Di-(2-ethylhexyl)- Phosphorsäure	A¹H	Mono-(2-ethylhexyl)- Phosphorsäure
EHEHPA	Carbosynth >95 %	(2-ethylhexyl)- Phosphonsäure Mono-(2-ethylhexylester)	A²H	(2-ethylhexyl)- Phosphonsäure
Cyanex272	Cytec >85 %	Di-(2,4,4-trimethylpentyl)- Phosphinsäure	A³H	(Trioctyl)- phosphinoxid (TOPO)

Für die Extraktionsuntersuchungen werden die In(III)-haltige wässrige Phase und die organische Phase, bestehend aus Extraktionsmittel gelöst in Kerosin, in einem Tube miteinander in Kontakt gebracht. Die Vermischung beider Phasen erfolgt durch Rotation in einem Überkopfschüttler (Heidolph, Reax2, 60 U/min) für eine definierte Kontaktzeit. Im Anschluss werden die Gemische zentrifugiert (Eppendorf, Centrifuge 5804) und die organische Phase mit Hilfe einer Pipette abgezogen. Nach der Probennahme erfolgt die Analyse der Metallionenkonzentration in der wässrigen Lösung (analytikjena, ICP-OES, Typ PlasmaQuant PQ9000). Durch Erstellung der Massenbilanz aus den Proben vor und nach dem Experiment durch Vergleich der In(III)-Gehalte der wässrigen Phasen wird die Konzentration in der organischen Phase berechnet. Daraus lassen sich durch folgende Gleichungen relevante Bewertungsgrößen, wie die prozentuale Extraktion (8) sowie das Verteilungsverhältnis (9) bestimmen.

$$E = \frac{100 \% \cdot D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad [E] \text{ in } \% \quad (8)$$

$$D = \frac{c_{In^{3+},org}}{c_{In^{3+},aq}} \quad (9)$$

Im Vorfeld, für die in dieser Dissertation relevanten Experimente, wurden Untersuchungen zur Extraktion von In(III) durch A^1H gelöst in Kerosin zur Ermittlung der Abhängigkeiten der Extraktion von der Kontaktzeit, dem Sulfatgehalt sowie der Extraktionsmittelkonzentration durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen, dass sich das Gleichgewicht unter Anwendung der verwendeten Parameter nach einer Kontaktzeit von 10 Minuten einstellt. Der Sulfatgehalt im untersuchten Bereich von 0,6 bis 1,8 M SO_4^{2-} besitzt keinen wesentlichen Einfluss auf die Extraktion von In(III) und es kann keine Coextraktion von Sulfationen detektiert werden. Mit steigender Konzentration des Extraktionsmittels können höhere Konzentrationen von In(III) in der organischen Phase erzielt werden. Um bei den weiteren Untersuchungen zur Beladung Abhängigkeiten zu ermitteln, wird die Konzentration auf 0,2 M des jeweiligen Extraktionsmittels festgelegt. Die gewonnenen Erkenntnisse werden für die Untersuchung der Extraktion von In(III) in Abhängigkeit des pH-Wertes sowie die Untersuchung der Beladung der organischen Phasen angewendet. Bei optischer Betrachtung der Proben nach der Extraktion ist keine Volumenabnahme der wässrigen Phase zu erkennen. Die Bestimmung des Wassergehalts in den organischen Phasen weist keine signifikanten Änderungen mit wechselnder Beladung durch In(III) auf. Dies kann für alle drei Extraktionsmittel A^1H , A^2H und A^3H nachgewiesen werden. Insgesamt schwankt der durch Karl-Fischer-Titration bestimmte Wassergehalt in den organischen Phasen zwischen 100 und 200 ppm H_2O .

4.2 Untersuchung der Extraktion von In(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert

Für die Untersuchung der Extraktion von In(III) in Abhängigkeit des Ausgangs-pH-Wertes werden Lösungen hergestellt, welche stets eine In(III)-Konzentration (0,026 M In(III)) und pH-Werte im Bereich 0,0 bis 1,9 aufweisen. Die wässrigen Lösungen werden mit der jeweiligen organischen Phase, bestehend aus Extraktionsmittel gelöst in Kerosin, in einem Phasenverhältnis aqueous/organic (a/o) von 1/1 je 2 mL in 5 mL Tubes in Kontakt gebracht. Die Ergebnisse sind dargestellt in Abbildung 7.

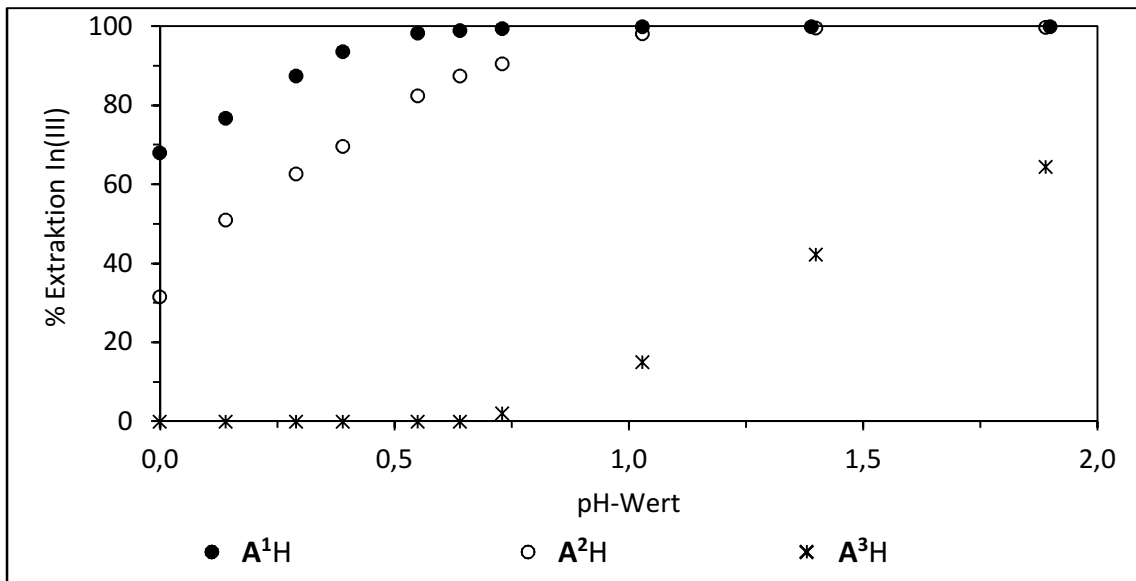


Abbildung 7: Prozentuale Extraktion von In(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert.
 Bedingungen: $c_{\text{aq}} = 0,026 \text{ M In(III)}$ im Sulfatsystem; $c_{\text{org}} = 0,2 \text{ M}$ Extraktionsmittel gelöst in Kerosin; pH 0,0 bis 1,9; a/o = 1/1 (v/v); t = 10 min; T = $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, N = 2.

Die prozentuale In(III)-Extraktion durch **A¹H**, **A²H** und **A³H** ist in Abhängigkeit des Ausgangs-pH-Wertes dargestellt und beträgt für **A¹H** bei einem pH-Wert von 0,0 knapp 70 %. Mit steigendem pH-Wert erhöht sich die Extraktionsausbeute von In(III) und ist ab einem pH-Wert von 0,5 größer als 98 %, was bedeutet, dass In(III) aus der wässrigen Phase nahezu vollständig in die organische Phase überführt wird. Für die organische Phase, bestehend aus **A²H** gelöst in Kerosin, beträgt die prozentuale Extraktion von In(III) bei einem pH-Wert von 0,0 nur knapp 32 %. Eine Erhöhung des pH-Wertes der Ausgangslösung führt zu einer Steigerung der prozentualen In(III)-Extraktion. Ab einem pH-Wert von 1,0 wird das vorhandene In(III) vollständig in die **A²H**-haltige organische Phase überführt. Eine signifikante Extraktion von In(III) durch die organische Phase, bestehend aus **A³H** gelöst in Kerosin, setzt etwa ab einem pH-Wert von 0,7 ein. Bei geringeren pH-Werten kann keine In(III)-Extraktion nachgewiesen werden. Im untersuchten pH-Bereich bis 1,9 wird eine maximale prozentuale Extraktion von In(III) von etwa 65 % ermittelt. Im Bereich von pH 1,4 bis 1,9 ist dies mit der Bildung einer dritten Phase verbunden. Da eine direkte Bestimmung von In(III) nur für die wässrige Phase erfolgte, sind Aussagen zu den In(III)-Konzentrationen in der organischen Phase nur über alternative Methoden, wie die Radiotracermethode, möglich. Ein Vergleich von vollständiger und unvollständiger Phasentrennung ist in Abbildung 8 gezeigt.

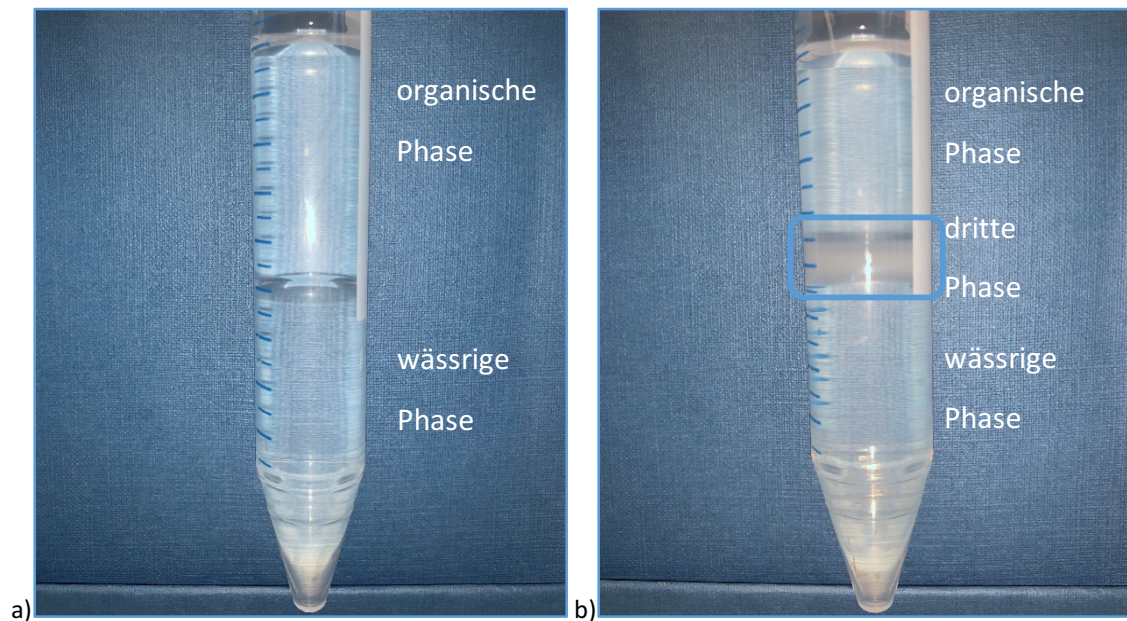


Abbildung 8: Gegenüberstellung von a) vollständiger und b) unvollständiger Phasentrennung für das Extraktionssystem In(III)/H₂SO₄/A³H/Kerosin.

Die Untersuchungen der Abhängigkeit der prozentualen Extraktion von In(III) in Abhängigkeit des Ausgangs-pH-Wertes zeigen bei gleichem pH-Wert der Ausgangslösung folgendes Extraktionsvermögen $A^1H > A^2H > A^3H$.

Die Ergebnisse der Abhängigkeit der In(III)-Extraktion vom pH-Wert können durch Literaturangaben bestätigt werden. Bei Untersuchungen von Sato nimmt die prozentuale Extraktion ebenso wie das Verteilungsverhältnis von In(III) durch A^1H gelöst in Kerosin mit sinkender Azidität der wässrigen Phase zu [49, 50]. Die Reaktion, für die drei Extraktionsmittel allgemein dargestellt in Gleichung (1), wird dominiert durch den Kationenaustausch. In(III)-Ionen werden gegen Protonen der sauren phosphororganischen Extraktionsmittel ausgetauscht. Wenn sich die Protonenkonzentration in der wässrigen Phase erhöht, verschiebt dies die Reaktion zu Seiten der Edukte.

4.3 Untersuchung der Beladung der organischen Phase mit In(III)

Für die Anwendung der Solventextraktion spielt die Kapazität der organischen Phase, spezieller des Extraktionsmittels eine entscheidende Rolle. Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Extraktion von In(III) vom Ausgangs-pH-Wert zeigen, dass für A^3H bereits bei geringen Konzentrationen von In(III) in der organischen Phase die Phasentrennung unvollständig ist und sich eine dritte Phase bildet. Für A^1H und A^2H war

die Phasentrennung bei allen Proben vollständig. Für die Untersuchung der Beladung der organischen Phase stehen drei mögliche Methoden zur Verfügung a) Variation der Ausgangskonzentration der wässrigen Phase, b) Änderung des Phasenverhältnisses a/o bei konstanter Konzentration der wässrigen Phase und c) Anwendung des Phasenverhältnisses a/o von 1/1 unter Verwendung frischer wässriger Phase und Wiedereinsatz der organischen Phase in aufeinanderfolgenden Versuchen. Das letzte der beschriebenen Verfahren weist den Nachteil auf, dass die organische Phase komplett in den folgenden Versuch überführt werden muss. Jeglicher Verlust an den Wänden der Reaktionsgefäße oder bei der Übertragung führt für den folgenden Kontakt von frischer wässriger und zum Teil beladener organischer Phase zur Änderung des zur Verfügung stehenden Extraktionsmittels. Vorteil der Methode b) durch Änderung des Phasenverhältnisses a/o ist, dass geringe Metallionen-konzentrationen in der wässrigen Phase verwendet werden können, welche in der industriellen Anwendung relevant sind. Dadurch lässt sich zusätzlich zur Kapazität der organischen Phase die Anreicherung in dieser Phase bestimmen, welche ein Hauptanwendungsgrund für das Verfahren der Solventextraktion ist.

4.3.1 Variation der Ausgangskonzentration von In(III) in der wässrigen Phase

Das Ziel der Beladungsuntersuchung durch Variation der In(III)-Konzentration der wässrigen Phase (Methode a) ist es, zu ermitteln, welche Kapazität das System aus 0,2 M A¹H gelöst in Kerosin besitzt. Bei einem pH-Wert von 0,4 werden die wässrigen Phasen mit In(III)-Konzentrationen von 0,1-7,5 g/L In(III) (0,0009-0,066 M In(III)) mit der organischen Phase für 10 Minuten in Kontakt gebracht. Das verwendete Phasenverhältnis a/o beträgt 1/1. In Abbildung 9 sind sowohl die Konzentration von In(III) in der organischen Phase als auch die entsprechende In(III)-Extraktion über der Ausgangskonzentration von In(III) in der wässrigen Phase aufgetragen. Es zeigt sich, dass mit steigender In(III)-Konzentration in der Feed-Lösung höhere Konzentrationen in der organischen Phase (Extrakt) erzielt, also höhere Beladungen erreicht werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Konzentration von In(III) in der organischen Phase bis zu einem Wert von etwa 3,0 g/L In(III) zunimmt und der ursprünglichen In(III)-Konzentration der wässrigen Phase entspricht. Ab Konzentrationen größer 3,0 g/L In(III) in der wässrigen Phase flacht die Zunahme der In(III)-Konzentration in der organischen Phase ab, was sich

durch die unvollständige Extraktion von In(III), nur noch 75 % bzw. 52 %, erklären lässt. Die Phasentrennung bei Ausgangskonzentrationen von 5,0 und 7,5 g/L In(III) ist unvollständig. Es bildet sich eine dritte Phase, welche sich nach dem Zentrifugieren über der wässrigen Phase absetzt.

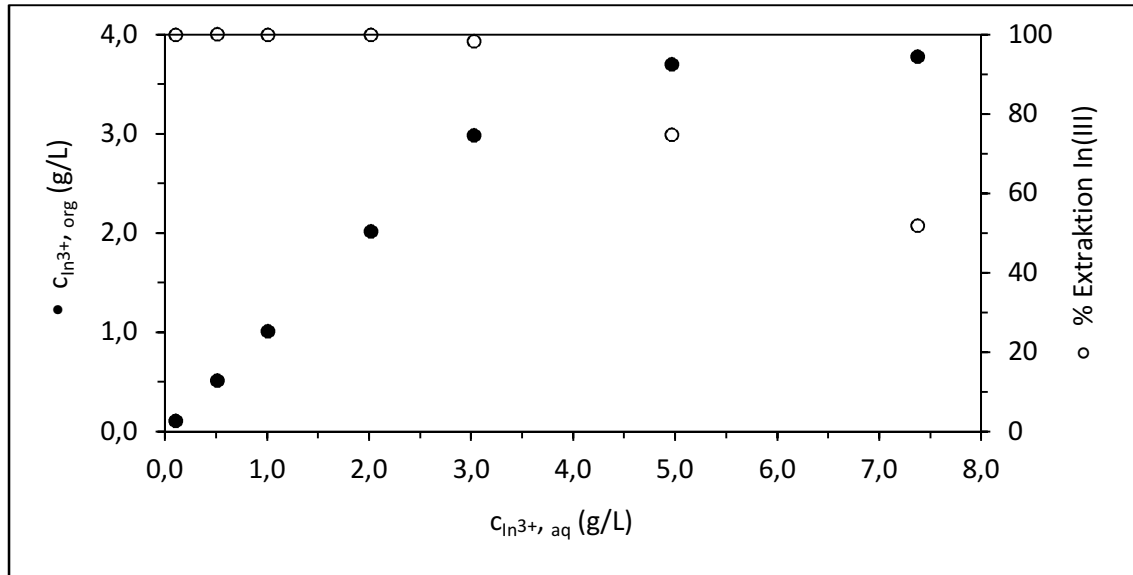


Abbildung 9: In(III)-Konzentration in der org. Phase und prozentuale Extraktion in Abhängigkeit der In(III)-Konzentration der wässrigen Ausgangsphase.
Bedingungen: $c_{\text{aq}} = 0,1-7,5 \text{ g/L In(III)}$ im Sulfatsystem; $c_{\text{org}} = 0,2 \text{ M A}^1\text{H}$ in Kerosin; pH 0,4; $a/o = 1/1 \text{ (v/v)}$; $t = 10 \text{ min}$; $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Für die Ausgangskonzentrationen von 5,0 und 7,5 g/L In(III) in der wässrigen Phase ergibt sich ein Verhältnis der Konzentration des Extraktionsmittels zur In(III)-Konzentration in der organischen Phase kleiner drei. Der Zusammenhang der Bildung einer dritten Phase bei Änderung der Ausgangskonzentration der wässrigen Phase wird unter anderem von Li et al. [62] für das System $\text{NdCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O/A}^1\text{H-nHexan}$ untersucht. Folgende in den Gleichungen (10 und 11) aufgestellten Bedingungen wurden herausgefunden, wobei c_{AH}^0 die Konzentration des Extraktionsmittels in der organischen Phase und $c_{\text{Nd}^{3+}}^0$ die Ausgangskonzentration von Neodym in der wässrigen Phase sind.

$$\frac{c_{\text{AH}}^0}{c_{\text{Nd}^{3+}}^0} \leq 3 \quad \text{Bildung einer dichten Emulsion (3te Phase) (10)}$$

$$\frac{c_{\text{AH}}^0}{c_{\text{Nd}^{3+}}^0} > 6 \quad \text{Phasentrennung vollständig (11)}$$

Die Erklärung für die dargestellten Bedingungen liefern die sich in der organischen Phase bildenden Komplexe. Wenn nicht ausreichend viele freie Extraktionsmittelmoleküle zur Verfügung stehen, kommt es zur Aggregation von einzelnen in der organischen Phase

gebildeten Komplexen $[\text{NdA}_3]$. Im untersuchten Beispiel konnte eine durchschnittliche Anzahl von sieben Einzelkomplexen, welche untereinander verbrückt waren $[(\text{NdA}_3)_7]$, ermittelt werden. Die Übertragung der Bedingungen auf das in dieser Dissertation genutzte System ergab eine Übereinstimmung.

Für die Bestimmung der Kapazität des Extraktionsmittels besteht eine Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration der wässrigen Phase. Aus diesem Grund wird diese Methode nur für A^1H angewandt.

4.3.2 Variation des Phasenverhältnisses (wässrig/organisch) bei konstanter Konzentration von In(III) in der wässrigen Phase

Um die Kapazität der organischen Phase im Gleichgewicht zu bestimmen, bietet die Verwendung verschiedener Phasenverhältnisse a/o (Methode b) eine weitere Option. Es ist eine höhere In(III)-Konzentration in der organischen Phase, das heißt eine Anreicherung von In(III), durch die Erhöhung des Phasenverhältnisses a/o im Vergleich zur In(III)-Konzentration in der wässrigen Phase möglich. Für die Untersuchung werden In(III)-Lösungen mit 0,1-3,0 g/L In(III) genutzt. Der pH-Wert der wässrigen Ausgangslösungen beträgt 0,4. Bei der geringsten Konzentration werden Phasenverhältnisse bis 40/1 getestet. Für 3,0 g/L In(III) beträgt das maximale Verhältnis 7,5/1. Bei allen Versuchsreihen ist das Ziel, die Kapazitätsgrenze der organischen Phase und die zu erzielende Anreicherung bei möglichst vollständiger Extraktion von In(III) zu ermitteln. Die entsprechenden Ergebnisse für A^1H sind in Abbildung 10 dargestellt. Es sind die In(III)-Konzentrationen der organischen Phase über denen in der wässrigen Phase nach der Extraktion aufgetragen. Das Gleichgewicht jedes einzelnen Versuches stellt sich reproduzierbar in Abhängigkeit des gewählten Phasenverhältnisses ein. Bei einer In(III)-Konzentration von 2,8 g/L In(III) in der organischen Phase tritt ein Abflachen der Kurven auf. Die maximal erzielte In(III)-Konzentration in der organischen Phase beträgt etwa 3,5 g/L In(III). Bei keinem der Einzelversuche kann die Bildung einer dritten Phase beobachtet werden. Die Ergebnisse von Power Porto [46] bestätigen die guten Extraktions- und Beladungseigenschaften von A^1H .

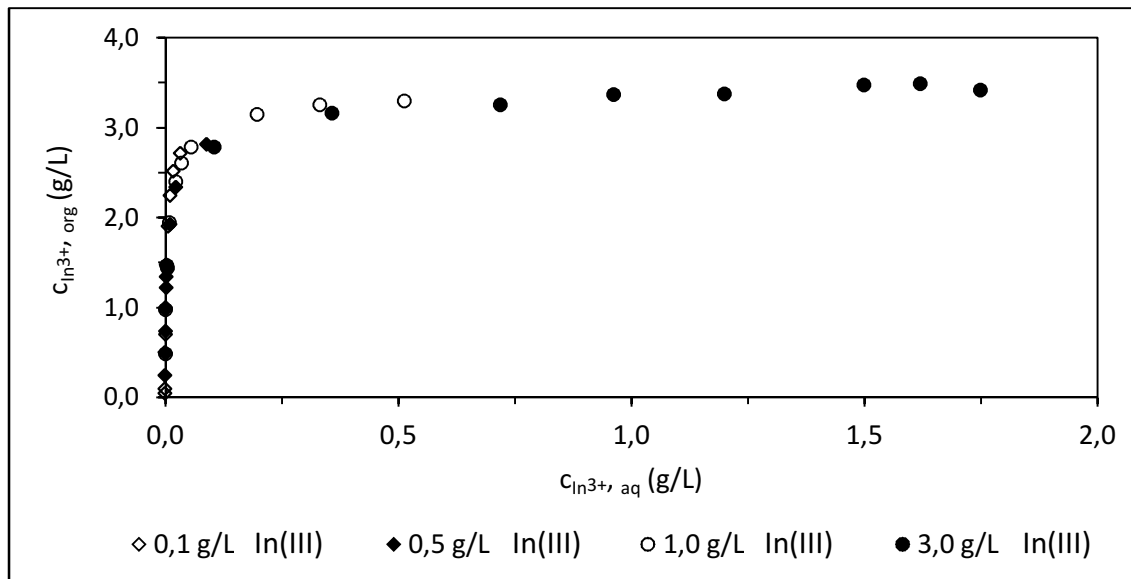


Abbildung 10: Extraktionsisotherme für 0,2 M $\mathbf{A}^1\text{H}$ gelöst in Kerosin.
 Bedingungen: $c_{\text{aq}} = 0,1-3,0 \text{ g/L In(III)}$ im Sulfatsystem; $c_{\text{org}} = 0,2 \text{ M } \mathbf{A}^1\text{H}$ in Kerosin;
 pH 0,4; $a/o = 0,5/1$ bis $40/1$ (v/v); Gesamtvolumen 10 mL; $t = 10 \text{ min}$; $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Von den vier untersuchten In(III)-Konzentrationen in der wässrigen Phase für die Extraktionsuntersuchung durch $\mathbf{A}^1\text{H}$ werden 0,1 und 1,0 g/L In(III) ausgewählt, um einen Vergleich zu $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$ zu ermöglichen. Zum einen wird dadurch sichergestellt, dass der Sättigungsbereich der Extraktionsisothermen erreicht wird, zum anderen kann die Konzentration von In(III) in der organischen Phase in geringem Maße sukzessive gesteigert werden.

Untersuchungen erfolgten auch für die vergleichbaren Extraktionssysteme mit den Extraktionsmitteln $\mathbf{A}^1\text{H}$, $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$ unter einer maximalen Steigerung des Phasenverhältnisses auf 7,5/1. Im Anhang A sind die Extraktionsisothermen miteinander verglichen. Bei Verwendung einer Lösung mit 1,0 g/L In(III) und einem pH-Wert der wässrigen Phase von 0,4 zeigt sich, dass $\mathbf{A}^1\text{H}$ ein größeres Extraktionsvermögen gegenüber $\mathbf{A}^2\text{H}$ aufweist. Für $\mathbf{A}^3\text{H}$ kann keine Extraktion und somit auch keine Anreicherung von In(III) in der organischen Phase detektiert werden. Der Vergleich bestätigt die bei der Untersuchung der Extraktion von In(III) in Abhängigkeit des pH-Wertes gewonnenen Erkenntnisse. Um für $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$ hohe Beladungen zu erzielen und um die Kapazitäten der organischen Phasen vergleichen zu können, ist demnach eine Anpassung des pH-Wertes nötig. Aus diesem Grund werden die Extraktionsisothermen für $\mathbf{A}^2\text{H}$ bei einem pH-Wert der Ausgangslösung von 0,9 und für $\mathbf{A}^3\text{H}$ von 1,4 aufgenommen.

Die Extraktionsisothermen für 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin sind in Abbildung 11 dargestellt. Bis zu einer Konzentration von etwa 2,5 g/L In(III) in der organischen Phase erfolgt eine nahezu quantitative Überführung von In(III) in die organische Phase. Eine Erhöhung des Phasenverhältnisses a/o ab 3/1 für eine Ausgangskonzentration von 1,0 g/L In(III) führt dazu, dass die Extraktion von In(III) abnimmt. Es ist der Abbildung 11 zu entnehmen, dass sich bei Verwendung einer wässrigen Phase mit einer In(III)-Konzentration von 1,0 g/L In(III) in der organischen Phase im Konzentrationsbereich zwischen 3,5 und 4,0 g/L In(III) eine Sättigung einstellt. Die etwas höhere Beladung im Vergleich zu A^1H kann eine Folge des angehobenen pH-Wertes sein. Bei der Probe mit der höchsten Beladung, etwa 4,0 g/L In(III), ist eine leichte Trübung an der Phasengrenze zu erkennen. Für alle weiteren Versuche kann eine vollständige Phasentrennung beobachtet werden.

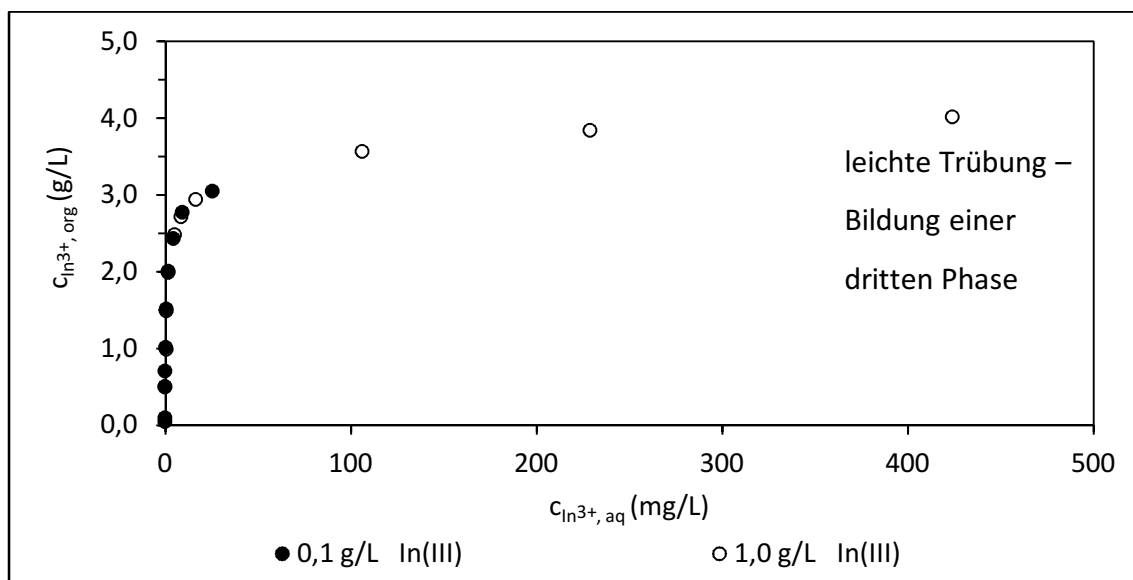


Abbildung 11: Extraktionsisotherme für 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin.
 Bedingungen: $c_{aq} = 0,1-1,0$ g/L In(III) im Sulfatsystem; $c_{org} = 0,2$ M A^2H in Kerosin;
 pH 0,9; $a/o = 0,5/1$ bis $40/1$ (v/v); Gesamtvolumen 10 mL; $t = 10$ min; $T = 22 \pm 1$ °C.

Analog zu A^1H und A^2H wird auch für das Extraktionsmittel A^3H die Beladung der organischen Phase durch Änderung des Phasenverhältnisses und den Einsatz von wässrigen Phasen mit Konzentrationen von 0,1 und 1,0 g/L In(III) untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt. Um Änderungen der Spezies von In(III) in der wässrigen Phase zu vermeiden, wird der pH-Wert lediglich auf 1,4 angehoben. Bei der Untersuchung der Extraktion von In(III) in Abhängigkeit des pH-Wertes der Ausgangslösung kann bei diesem pH-Wert von 1,4 keine vollständige Extraktion von

In(III) erzielt werden. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch in den Messreihen von Abbildung 12 wieder. Die Anstiege der In(III)-Konzentration der organischen Phase verlaufen flacher, da keine vollständige Extraktion von In(III) erzielt wird. Ab einer Konzentration von etwa 0,7 g/L In(III) in der organischen Phase ist die Phasentrennung bei allen Versuchen unvollständig und es kommt zur Bildung einer dritten Phase. Die maximal erreichte In(III)-Konzentration in der organischen Phase, bei der die Phasentrennung noch vollständig ist, ist identisch zu der aus den Untersuchungen der pH-Wert-Abhängigkeit. Es zeigt sich, dass die Bildung der dritten Phase reproduzierbar bei der gleichen Konzentration von In(III) in der organischen A^3H -haltigen Phase auftritt.

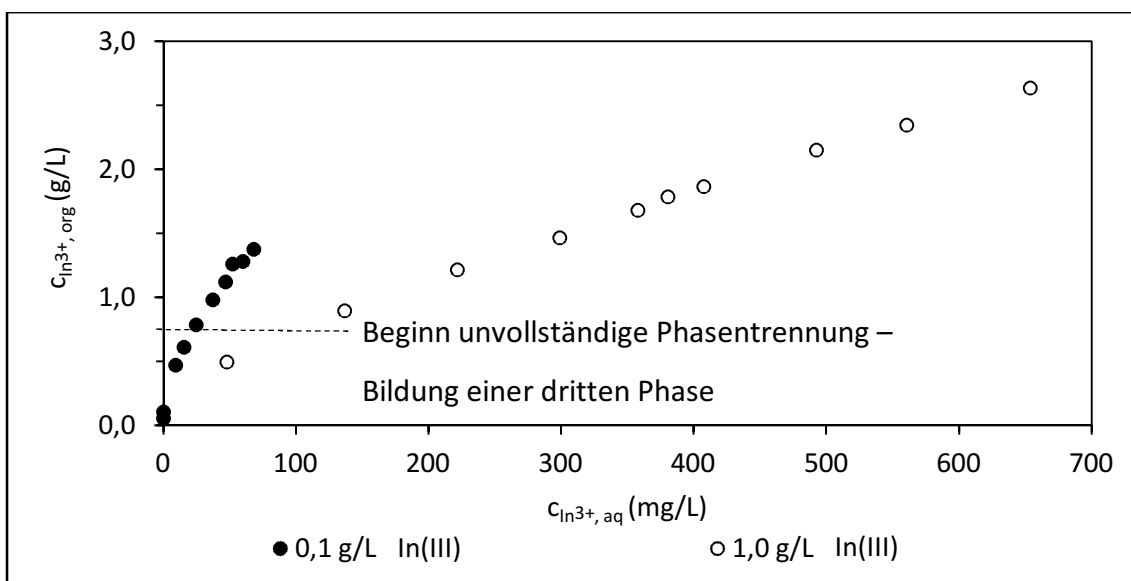


Abbildung 12: Extraktionsisotherme für 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin.
 Bedingungen: $c_{aq} = 0,1-1,0$ g/L In(III) im Sulfatsystem; $c_{org} = 0,2$ M A^2H in Kerosin;
 pH 1,4; $a/o = 0,5/1$ bis $40/1$ (v/v); Gesamtvolumen 10 mL; $t = 10$ min; $T = 22 \pm 1$ °C.

4.4 Diskussion der Ergebnisse der Extraktionsuntersuchungen

Die dargestellten Ergebnisse der Extraktionsuntersuchungen von In(III) durch die drei Extraktionsmittel zeigen die Komplexität der Solventextraktion. Es wird deutlich, dass kleinste Änderungen in der Vielzahl der einzelnen Parameter, wie pH-Wert oder Ausgangskonzentration von In(III) in der wässrigen Phase, entscheidenden Einfluss auf die Einstellung der Gleichgewichte haben. Sowohl die Untersuchungen zur Extraktion von In(III) in Abhängigkeit des pH-Wertes als auch die Beladungsexperimente bei Anwendung des gleichen pH-Wertes für alle drei Extraktionsmittel zeigen, dass A^1H das größte Extraktionsvermögen besitzt. Der Vergleich der prozentualen Extraktion von

In(III) durch A^1H und A^2H zeigt, dass A^1H unter gleichen Bedingungen besser extrahiert. Dieses Ergebnis wird ebenfalls von Sato [50] dokumentiert. Die ermittelte Reihenfolge des Extraktionsvermögens bei gleichem pH-Wert der Ausgangslösung ist durch Kolarik [99] literarisch belegt und allgemein angegeben mit Phosphorsäure > Phosphonsäure > Phosphinsäure. Der entscheidende Faktor ist die Säurestärke der jeweiligen Extraktionsmittel (Vgl. Tabelle 1).

Die Experimente zur Beladung der organischen Phasen mit In(III) durch Variation des Phasenverhältnisses a/o zeigen, dass für 0,2 M A^1H und A^2H die Kapazität im Bereich zwischen 3,5 und 4,0 g/L In(III) liegt. Im Gegensatz dazu kann für A^3H bei Experimenten mit vollständiger Phasentrennung nur eine In(III)-Konzentration in der organischen Phase von 0,7 g/L In(III) erreicht werden. Alle drei Extraktionsmittel unterscheiden sich lediglich in der Art der Substituenten. Die Säureeinheit, welche für den Kationenaustausch verantwortlich ist, ist bei gleicher Konzentration der Extraktionsmittel im gleichen Maße verfügbar. Auf Basis der Reaktionsgleichung (6) wird für die verwendete Konzentration von 0,2 M Extraktionsmittel die maximal mögliche Menge an In(III) in der organischen Phase berechnet. Darauf basierend ist in Tabelle 3 die erzielte prozentuale Beladung bei Erreichen der Sättigung bzw. der Probe mit einer vollständigen Phasentrennung angegeben. Es ist zu erkennen, dass der berechnete Wert für A^2H geringfügig höher ist als der für A^1H . Dies kann durch den höheren pH-Wert der wässrigen Ausgangslösung begründet werden. Zum anderen wird die Konzentration in der organischen Phase über die Massenbilanz bestimmt, in welcher das Phasenverhältnis a/o bei steigenden Werten ein größer werdender Faktor wird, da sich Abweichungen der Analytik multiplizieren.

Tabelle 3: Prozentuale Beladungen der organischen Phasen, 0,2 M A^1H , A^2H oder A^3H (Monomere) gelöst in Kerosin, bezogen auf stöchiometrisch berechnete Kapazität von 7,5 g/L In(III) (3,75 g/L In(III) Dimere).

	A^1H	A^2H	A^3H
Beladung in %	44	50	10

Die erzielten prozentualen Beladungen von A^1H und A^2H sind miteinander vergleichbar. Auffällig ist, dass für A^3H in allen Versuchen eine maximale Beladung von 10 % bei vollständiger Phasentrennung erzielt werden kann. Durch Quinn [61] wird die

prozentuale Beladung von A^3H mit $Y(III)$ untersucht. Seinen Ergebnissen ist zu entnehmen, dass bezogen auf das Monomer ebenfalls eine maximale Beladung von 10 % für A^3H erreicht werden kann.

Da die wässrige Phase bei allen Versuchen, die unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden, gleich ist, ist das Verhalten der organischen Phase zu untersuchen. Es ist zu klären, ob es Unterschiede in der Komplexbildung gibt, welche für die geringere Beladung von A^3H verantwortlich sind. Der Einfluss der Substituenten wird in den Grundlagen diskutiert und kann durch die eigenen experimentellen Untersuchungen bestätigt werden. Es gilt herauszufinden, ob dieser Einfluss der Substituenten nur für chemische Konstanten, wie die Säurestärke, oder auch für Veränderungen der Komplexbildung aus Ligand und $In(III)$ verantwortlich ist.

5 Spektroskopische und rasterelektronenmikroskopische

Untersuchungen der organischen Phasen

Die Auswertung der Untersuchungen zur Extraktion von In(III) zeigen Unterschiede im Verhalten der organischen Phasen, bestehend aus A^1H , A^2H oder A^3H gelöst in Kerosin, auf. Insbesondere die Bildung der dritten Phase bei geringen In(III)-Konzentrationen in A^3H im Vergleich zu A^1H und A^2H spielt für die Prozesstechnik sowie die Verfahrensweise zur (Rück-)Gewinnung von In(III) eine entscheidende Rolle. Für die spektroskopischen Untersuchungen der mit In(III) beladenen Proben werden die flüssigen organischen Phasen der Versuche der Extraktionsisothermen verwendet. Durch Untersuchung der unbeladenen sowie beladenen organischen Phasen können Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen von Metallion und Ligand gezogen werden. Durch die Infrarot-Spektroskopie (IR) können Änderungen in den Bindungen der Extraktionsmittelmoleküle sowie bei der Komplexbildung zwischen In(III) und den Liganden detektiert werden. Die Elektronensprayionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS) ermöglicht eine Detektion komplexer Spezies unter Minimierung möglicher Fragmentierungsvorgänge. Durch Anwendung der 1H und ^{31}P Kernspinresonanz-Spektroskopie (engl. nuclear magnetic resonance, NMR) können die elektronischen Umgebungen der Protonen sowie der Phosphoratome der Extraktionsmittel im ungebundenen und komplexierten Zustand bestimmt werden. Zusätzlich werden die gebildeten dritten Phasen rasterelektronenmikroskopisch (REM) betrachtet und die Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) über das Verhältnis von Indium zu Phosphor ermittelt. Die über die genannten Analysemethoden gewonnenen Erkenntnisse sind zu kombinieren und lassen dadurch Aussagen zur Extraktion sowie den gebildeten Komplexen zu, wodurch das unterschiedliche Verhalten der Extraktionsmittel zu erklären ist.

5.1 FT-IR-spektroskopische Untersuchungen

Die Infrarot-Spektroskopie ist eine Analysemethode, die zur Strukturaufklärung organischer Moleküle beitragen kann. Insbesondere bei der Komplexbildung mit Metallionen können Veränderungen der Molekülschwingungen organischer Liganden

an Hand der Schwingungsspektren verfolgt und auf molekularer Ebene interpretiert werden.¹

Heutzutage kommen bei der IR-Spektroskopie nahezu ausschließlich Fourier-Spektrometer zum Einsatz. Dabei wird ein Interferenzmuster des von einer breitbandigen Lichtquelle, auch Planck'scher Strahler genannt, emittierten und durch die spezifische Absorption einer zu untersuchenden Probe modulierten Lichts aufgenommen und daraus mittels Fourier-Transformation ein IR-Spektrum berechnet. Die Identifizierung der funktionellen Gruppen organischer Moleküle wird durch deren charakteristische Frequenzen ermöglicht, die an Hand der in den Spektren auftretenden Banden bestimmt werden können. Der Spektralbereich dieser Molekülschwingungen ist typischerweise im Bereich von 2,5 bis 15 μm . In den Infrarot-Spektren wird die Absorption über der Wellenzahl $\tilde{\nu}$, das heißt der reziproken Wellenlänge, aufgetragen. Der entsprechende Sachverhalt ist in Gleichung (12) dargestellt. Der Vorteil bei Verwendung der Wellenzahl ist, dass sie direkt proportional zur Frequenz der absorbierten Strahlung und somit auch zur Energie ist [100].

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu} = hc \frac{1}{\lambda} \quad [\tilde{\nu}] \text{ in } \frac{1}{\text{cm}} \quad (12)$$

Die Spektren werden üblicherweise im Wellenzahlenbereich 4000 bis 400 cm^{-1} aufgenommen. Der Bereich größer 1500 cm^{-1} gibt Aufschluss über das Vorhandensein von funktionellen Gruppen, wobei es sich meist um die Valenzschwingungen von Einfachbindungen mit Wasserstoff, wie zum Beispiel C–H und O–H, handelt. Die Lage der Absorptionsbanden bei hohen Wellenzahlen resultiert aus den großen Kraftkonstanten dieser Bindungen und der geringen Masse des Wasserstoffs [100]. Bei Wellenzahlen kleiner 1500 cm^{-1} befindet sich der sogenannte „fingerprint“-Bereich, in dem charakteristische Signale für viele funktionelle Gruppen auftreten und dadurch oft eine eindeutige Identifizierung ermöglicht wird [100]. Zu finden sind spezielle Gerüstschwingungen, wie zum Beispiel C–O-Schwingungen, sowie niederfrequente Banden diverser funktioneller Gruppen [100].

Die flüssigen Proben werden mit Hilfe der ATR-Technik untersucht (engl. attenuated total reflection, „abgeschwächte Totalreflexion“). Dabei wird als internes

¹ Die IR-Messungen wurden am Institut der Ressourcenökologie des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V. durch Dr. Harald Förstendorf durchgeführt.

Reflexionselement ein Diamantkristall verwendet. Die Verdünnung von A^1H durch Kerosin besitzt keinen signifikanten Einfluss auf die Lage der Absorptionsbanden im Bereich zwischen 1800 und 750 cm^{-1} . Der Bereich größer 2700 cm^{-1} wird durch die Verdünnung im Wesentlichen durch die Kohlenwasserstoffverbindungen des Kerosins bestimmt. Der Spektralbereich zwischen 2500 und 2000 cm^{-1} wird von Gitterschwingungen des Diamanten dominiert und steht nicht zur Auswertung zur Verfügung, was aber mangels beobachtbarer Signale keine Beeinträchtigung der Methode darstellt.

In Tabelle 4 sind die wichtigsten Schwingungsmoden von sauren phosphororganischen Verbindungen und deren IR-Frequenzen aufgelistet. Es wird zwischen dem Monomer und dem Dimer unterschieden. Die Neigung zur Dimerisierung dieser Verbindungen wurde bereits diskutiert. Durch Thomas et al. [101] konnten freie O–H-Gruppen erst bei extremen Verdünnungen (30.000:1) am Beispiel von Ethyl-Methyl-Phosphonsäure $(C_2H_5O)(CH_3)PO(OH)$ IR-spektroskopisch detektiert werden. Die Ausbildung der Wasserstoffbrücken führt zu Änderungen der Bindungsenergien und zu Verschiebungen von Absorptionsbanden innerhalb der POOH-Einheit. Im Fall der sauren phosphororganischen Verbindungen sind deutliche Verschiebungen zu niedrigeren Frequenzen, also geringeren Wellenzahlen, zu detektieren [102].

Tabelle 4: Schwingungsmoden saurer phosphororg. Verbindungen und deren Frequenzbereiche. [100]

Schwingungsmoden	Frequenzbereich (cm^{-1})
Monomer (ungebunden)	
freies O–H	3650-3590
P=O-Valenzschwingung	1300-1250
P–O–(Alkyl)	1050-1030
P–O–(H) (P–O-Streckschwingung)	1050-950
Dimer (gebunden)	
(P)–O–H (O–H-Deformationsschwingung)	1700-1650
asym. P=O-Valenzschwingung	1240-1180
P–O–(Alkyl)	1050-1030
P–O–(H) (P–O-Streckschwingung)	1050-950

5.1.1 IR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen
 Entsprechend der Lage, der in Tabelle 4 aufgelisteten Schwingungsmoden, sind in
 Abbildung 13 die Spektren von 0,2 M A^1H , A^2H oder A^3H gelöst in Kerosin im Bereich
 zwischen 1800 und 700 cm^{-1} dargestellt.

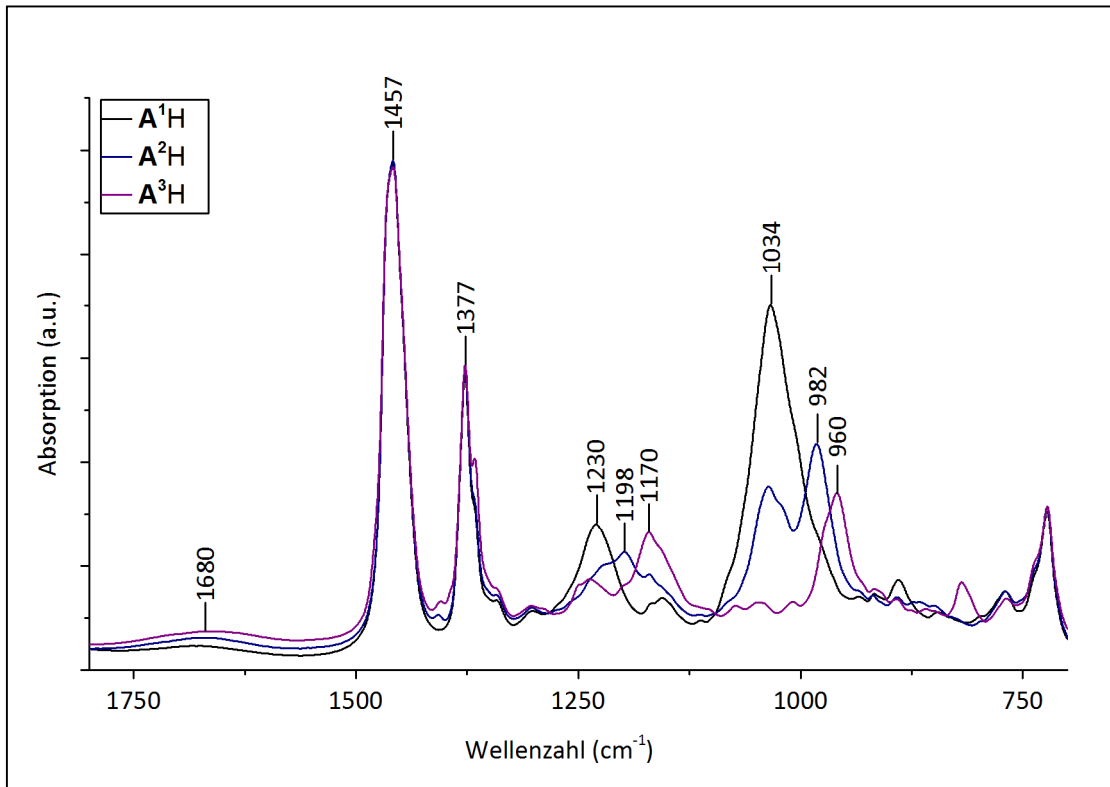


Abbildung 13: Vergleich der IR-Spektren von 0,2 M A^1H , A^2H oder A^3H gelöst in Kerosin.
 Bereich $1800\text{-}750\text{ cm}^{-1}$

Die schwache Absorptionsbande bei 1680 cm^{-1} kann der (O–H)-Deformations-
 schwingung der POOH-Gruppe zugeordnet werden und ist charakteristisch für
 Dialkylphosphorsäuren [103-105] oder auch Phosphinsäuren [106, 107]. Sato und
 Nakamura sowie Sainz-Diaz et al. haben die Bande bei 1690 cm^{-1} einer
 Wasserstoffbrückenbindung innerhalb der Dimerstruktur der sauren phosphor-
 organischen Verbindungen zugeordnet (vgl. Abbildung 6) [92, 108]. Die starke Neigung
 zur Dimerisierung dieser Verbindungen wurde schon früher beobachtet [109, 110]. Die
 Dimerisierungskonstanten nehmen von A^1H über A^2H zu A^3H ab. Beim Vergleich der
 Bandenintensitäten fällt auf, dass A^3H das stärkste Signal liefert, was für eine
 ausgeprägte Wechselwirkung zwischen zwei Extraktionsmittelmolekülen spricht. Dieser
 Sachverhalt wird ebenso von Bellamy [102] sowie Ferraro und Peppard [111] aufgezeigt.
 Durch Wasserstoffbrücken bildet sich eine achtgliedrige Ringstruktur (vgl. Abbildung 6),

welche im Wesentlichen durch die Elektronendonator-Eigenschaften der P=O-Gruppe und die Elektronenakzeptor-Eigenschaften der P–O–H-Gruppe beeinflusst wird, die sich gegenseitig bedingen.

Der Wellenzahlenbereich von 1500 bis 1300 cm^{-1} in Abbildung 13 zeigt Signale, welche den Deformationsschwingungen der Methyl- und Methylengruppen zuzuordnen sind [77, 92, 100]. Für alle drei Extraktionsmittel **A¹H**, **A²H** und **A³H** liegen die Absorptionsmaxima bei 1465 und 1380 cm^{-1} . Die Signale der Extraktionsmittel werden im Wesentlichen durch die des Kerosins überlagert. Die Bande bei 1380 cm^{-1} kann der symmetrischen Deformationsschwingung von Methylgruppen zugeordnet werden [100]. Durch die Bindung an das Phosphoratom bei **A³H** kann es zur Ausbildung der Schulter bei 1320 cm^{-1} kommen [102].

Das Signal der P=O-Valenzschwingung ist im Bereich 1300-1250 cm^{-1} zu erwarten [100]. In hochkonzentrierten Lösungen oder bei Verwendung eines unpolaren Verdünnungsmittels, wie Kerosin, kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Diese beeinflussen die Lage dieser Absorptionsbande und führen zu einer bathochromen Verschiebung. Für saure phosphororganische Verbindungen ist die Absorptionsbande in den Wellenzahlenbereich zwischen 1240 und 1170 cm^{-1} verschoben [92, 100, 102, 103, 105, 108, 111, 112], so dass die entsprechenden Banden für **A¹H**, **A²H** und **A³H** bei 1230, 1198 bzw. 1170 cm^{-1} beobachtet werden (siehe Abbildung 13). Diese Rotverschiebung korreliert offensichtlich mit der zunehmenden Zahl von Alkylsubstituenten des Phosphoratoms. Außerdem wird die Frequenz dieser Schwingungsmode von der Summe der Elektronegativitäten der Substitutionsgruppen bestimmt [103].

Die asymmetrische Streckerschwingung der P–O–(C)-Gruppe von **A¹H** wird typischerweise im Bereich 1050 bis 970 cm^{-1} beobachtet [92, 103, 105, 113]. In diesem Wellenzahlbereich sind sowohl die Streckfrequenzen für die P–O- sowie die O–C-Bindungen zu erwarten, wodurch eine eindeutige Zuordnung erschwert ist [77, 92]. Außerdem kann es zu einer Überlappung und/oder Kopplung mit dem Signal der P–O–(H)-Gruppe kommen [77]. In Abbildung 13 zeigen die beobachteten Bandenstrukturen eine hohe relative Intensität. Auch hier ergibt sich für die Reihe **A¹H**,

A^2H zu A^3H , d.h. mit zunehmender Anzahl von Alkylsubstituenten, eine Rotverschiebung der Hauptbandenmaxima zu kleineren Wellenzahlen von 1034 über 982 zu 960 cm^{-1} .

Die Frequenzen der beobachteten Schwingungsmoden der Extraktionsmittel A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin sind für den Bereich 1800-750 cm^{-1} in Tabelle 5 aufgeführt. Beim Vergleich mit der Literatur zeigt sich, dass die für diese Untersuchungen verwendeten Lösungen gute Übereinstimmungen liefern.

Tabelle 5: Übersicht der beobachteten Schwingungsfrequenzen der sauren phosphororganischen Verbindungen A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin im Vergleich mit Literaturangaben.

Funktionelle Gruppe	Frequenzbereich (cm^{-1})			Literatur
	A^1H	A^2H	A^3H	
(P)–O–H (O–H-Deformationsschwingung)	1680	1670	1662	
C–H-Deformationsschwingung	1457	1457	1457	1470-1430 [100]
sym. Deformationsschwingung (CH_3)	1377	1377	1377	1390-1370 [100]
P=O-Valenzschwingung	1230	1198	1170	1300-1250 [100]
asym. P=O-Valenzschwingung	n.d.	n.d.	n.d.	1240-1180 [100]
C–C–C asym. Streckschwingung	1157	n.d.	n.d.	1170-1140 [102]
sym. P=O-Valenzschwingung	n.d.	n.d.	n.d.	1120-1080 [111]
P–O–Alkyl	1034	1036	-	1050-1030 [100]
P–O–(H) (P–O-Streckschwingung)	1019	982	960	1050-960 [100]

n.d. - nicht detektiert

5.1.2 IR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen in Gegenwart von In(III)

Durch die sukzessive Steigerung der In(III)-Konzentration in den organischen Phasen können Änderungen im Bindungsverhalten der Extraktionsmittelmoleküle sowie der gebildeten Komplexe gezielt verfolgt werden. Für die A^1H -haltigen Proben sind die Spektren in Abbildung 14 dargestellt. Es zeigt sich, dass keine Banden beobachtet werden, die einer Sulfatspezies [49] in der organischen Phase zuzuordnen sind. Ebenso wird keine nennenswerte Coextraktion von Wasser beobachtet.

Die Extraktion von In(III) zeigt keinen Einfluss auf die Banden des Kerosins (im Bereich von 1500-1300 cm^{-1}), wohingegen wesentliche Änderungen der Banden, die die P=O- und die P-O-(H)-Gruppen repräsentieren, erkennbar sind (Abbildung 14).

Zudem ist mit steigender In(III)-Konzentration in der organischen A^1H -haltigen Phase eine Abnahme der Intensität der Absorptionsbande im Bereich 1680 cm^{-1} , welche den Wasserstoffbrückenbindungen der Dimere zugeordnet werden, zu erkennen. Bei der maximal erreichten Konzentration von In(III) in der organischen Phase kann keine Absorptionsbande in diesem Bereich, um 1680 cm^{-1} , detektiert werden.

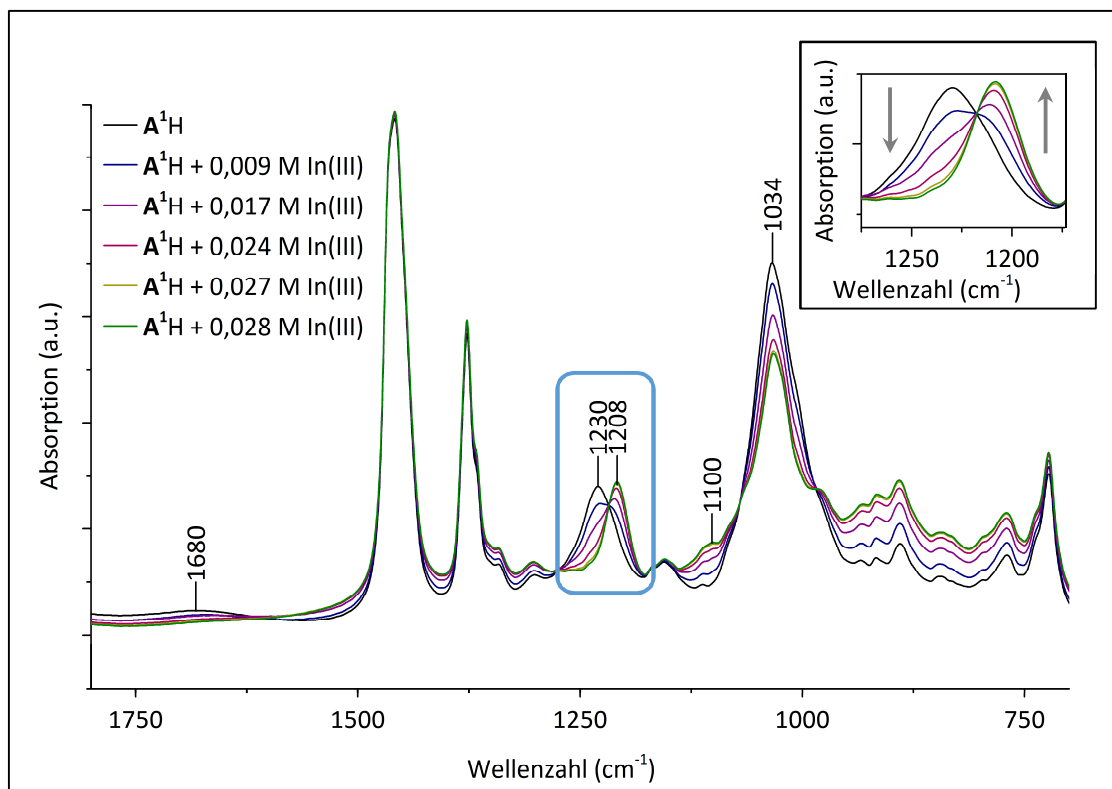


Abbildung 14: IR-Spektren 0,2 M A^1H gelöst in Kerosin mit 0-0,03 M In(III).
Bereich 1800-700 cm^{-1} ; Bildausschnitt: Bereich 1275-1175 cm^{-1}

Die Mode der P=O-Gruppe zeigt mit steigender In(III)-Konzentration eine Verschiebung ihrer Frequenz um etwa 20 cm^{-1} zu niederen Wellenzahlen von 1230 nach 1208 cm^{-1} unter Ausbildung eines isosbestischen Punkts bei 1218 cm^{-1} . Eine solche Verschiebung wird auch von Thomas und Chittenden [65], bei der IR-spektroskopischen Untersuchung von sauren phosphororganischen Verbindungen mit extrahierten Metallionen, angegeben.

Eine Abnahme der Intensität mit steigender In(III)-Konzentration zeigt die Bande bei 1034 cm^{-1} . Diese Bande wird in erster Linie der P-O-(C_{alkyl})-Gruppe zugeordnet; sie

repräsentiert sehr wahrscheinlich auch Anteile der P–O–(H)-Gruppe. In Korrelation zu der Intensitätsabnahme steht die Zunahme der spektralen Intensitäten sowohl in höher- als auch in niederfrequenten Bereichen unter Ausbildung zweier isosbestischer Punkte bei 1070 und 985 cm^{-1} . Somit repräsentiert die Intensitätsabnahme den abnehmenden Anteil der P–O–(H)-Gruppe durch den zunehmenden Austausch von Protonen durch In(III)-Ionen.

In Abbildung 15 sind die IR-Spektren der mit zunehmend In(III) beladenen organischen A^2H -haltigen Phase dargestellt. Wie zuvor beobachtet, werden weder Sulfat noch Wasser in nennenswerten Mengen coextrahiert. Mit steigender Konzentration von In(III) nimmt die Intensität der Bande um 1670 cm^{-1} ab, was analog zu A^1H auf die Abnahme des Dimergehalts bei steigender In(III)-Konzentration schließen lässt.

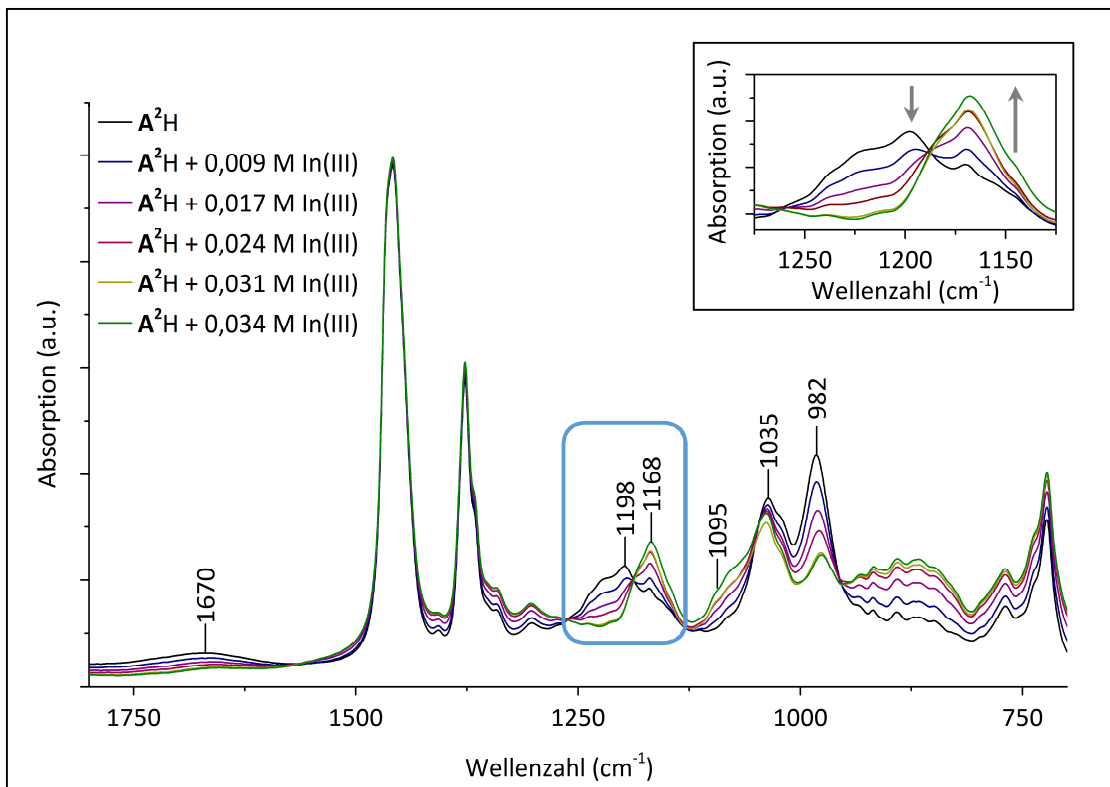


Abbildung 15: IR-Spektren 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin mit 0-0,03 M In(III).
Bereich 1800-700 cm^{-1} ; Bildausschnitt: Bereich 1275-1125 cm^{-1}

Wie schon im Falle von A^1H zeigt die Bande der P=O-Gruppe auch in den Spektren der A^2H -Proben mit zunehmender In(III)-Konzentration eine Rotverschiebung um 30 cm^{-1} von 1198 zu 1168 cm^{-1} unter Ausbildung eines isosbestischen Punkts bei 1187 cm^{-1} . Der entsprechende Bereich ist im Bildausschnitt in Abbildung 15 vergrößert dargestellt.

Auch die Banden bei 1035 und insbesondere bei 982 cm^{-1} , die den P–O–(C)- bzw. P–O–(H)-Gruppen zugeordnet werden, zeigen – analog zu den Spektren von $\mathbf{A}^1\text{H}$ – mit zunehmender In(III)-Konzentration eine geringere Intensität. Wiederum nehmen die Intensitäten sowohl im höherfrequenten Bereich um 1050 cm^{-1} als auch im niederfrequenten Bereich um 850 cm^{-1} mit der In(III)-Konzentration unter Ausbildung zweier isosbestischer Punkte bei 1049 und 955 cm^{-1} leicht zu. Diese spektralen Veränderungen in Abhängigkeit des In(III)-Gehalts repräsentieren analog zu der $\mathbf{A}^1\text{H}$ -Serie den fortschreitenden Austausch von Protonen durch In(III)-Kationen an der organischen Phosphatgruppe.

Die Spektren der beladenen organischen Phase bestehend aus In(III)/ $\mathbf{A}^3\text{H}$ /Kerosin sind im Anhang aufgeführt. Da für diese Säure nur eine geringe Beladung mit In(III) erzielt werden konnte, sind lediglich bei einer Probe nennenswerte spektrale Veränderungen zu beobachten. Diese zeigen analog zu den aufgezeigten Veränderungen bei der Beladung von $\mathbf{A}^1\text{H}$ und $\mathbf{A}^2\text{H}$, eine Intensitätsabnahme des Signals der P=O-Gruppe der unbeladenen organischen Phase sowie eine Steigerung der Intensität im Bereich um 1100 cm^{-1} .

5.1.3 Diskussion der Ergebnisse der IR-Spektroskopie

Da keine Absorptionsbanden in den Spektren beobachtet werden, welche für das Vorhandensein einer Sulfat-Spezies in der organischen Phase stehen, werden die gewonnenen Erkenntnisse aus den Vorversuchen, dass neben der Spezies In(III) keine Extraktion von Sulfat-Ionen stattfindet, bestätigt.

Für die unbeladenen organischen Phasen ist durch die IR-spektroskopischen Untersuchungen ersichtlich, dass Wechselwirkungen zwischen der sauren (P)–O–H-Gruppe sowie der basischen P=O-Gruppe der Extraktionsmittelmoleküle in Form von Wasserstoffbrückenbindungen auftreten [110]. Die Intensität der Absorptionsbande ist im Wellenzahlenbereich um 1680 cm^{-1} für $\mathbf{A}^3\text{H}$ am höchsten. Für die Extraktion von In(III) ist ein „Öffnen“ dieser dimeren Strukturen notwendig. Für alle drei Extraktionsmittel kann mit steigender Beladung der organischen Phase durch In(III) eine Abnahme der Intensität dieser Absorptionsbande bei etwa 1680 cm^{-1} beobachtet werden. Die Absenkung ist für $\mathbf{A}^3\text{H}$ auf Grund der geringen Beladung der flüssigen

organischen Phase durch In(III) im Vergleich zu den Extraktionsmitteln A^1H und A^2H deutlich geringer. Das Verschwinden der Banden in den Spektren mit maximaler In(III)-Beladung ist ein Indiz dafür, dass nach der Extraktion keine Wasserstoffbrücken dieser Art im System vorliegen.

Die konsistenten spektralen Veränderungen hinsichtlich der Zunahme der In(III)-Konzentrationen und der Ausbildung von isosbestischen Punkten lassen darauf schließen, dass die Extraktionsmittel jeweils zwei Spezies bilden. Eine dimere Spezies in Abwesenheit von In(III) und eine mit In(III) koordinierte Spezies nach der Extraktion. Strukturelle Aussagen über die In(III)-Komplexe sind ohne eingehendere Untersuchungen, unterstützt durch quantenchemische Berechnungen, nur eingeschränkt möglich.

Bei Betrachtung der lokalen Molekülsymmetrie der Phosphatgruppen der untersuchten Extraktionsmittel zeigt sich, dass A^1H und A^3H die gleiche Symmetriegruppe vertreten, wohingegen sich für A^2H eine niedrigere Symmetrie ergibt. Dies wird auch anhand der Spektren der in Kerosin gelösten Verbindungen deutlich (vgl. Abbildung 13). Generell zeigen Schwingungsspektren von Molekülen mit der gleichen funktionellen Gruppe (z.B. Phosphat) bei vorliegender höherer Symmetrie weniger Banden als Moleküle, deren Symmetrie durch unterschiedliche Liganden herabgesetzt wird. A^1H und A^3H zeigen im Vergleich zu A^2H im Spektralbereich der Phosphatmoden definierte und symmetrischere Banden der P=O-Moden um 1200 cm^{-1} bzw. der P–O–H Moden um 1000 cm^{-1} . Im Spektrum von A^2H werden hier Banden beobachtet, die deutliche Nebenmaxima zeigen.

Die Proben nach der In(III)-Extraktion zeigen in allen Fällen eine Verschiebung der P=O-Mode zu niederen Wellenzahlen, die auf die Komplexierung mit In(III) zurückzuführen ist. Der Austausch des Protons durch das extrahierte In(III)-Kation wird durch die signifikante Abnahme der Intensität der P–O–H Mode um 1000 cm^{-1} in den Spektren der A^1H - und A^2H -Proben ersichtlich. Insbesondere die Spektrenserie des A^2H zeigt eine explizite Intensitätsabnahme der P–O–H-Bande bei 982 cm^{-1} mit zunehmender In(III)-Konzentration.

Für die Koordination des In(III)-Kations zu den zweifach substituierten Phosphatgruppen der Extraktionsmittel sind mehrere Modi zu betrachten. In Abbildung 16 sind die funktionelle Säuregruppe als Monomer, wie auch als Dimer schematisch gezeigt. Für die

Koordination zwischen Metallion (M) und einem bzw. mehreren Ligandmolekül(en) ergeben sich monodentate, bidentate und verbrückende Koordinationsmöglichkeiten. Die daraus resultierenden Frequenzen der Moden werden durch die extrahierten Metallionen beeinflusst [114].

Die IR-Spektren aller untersuchten In(III)-Komplexe zeigen, dass die P=O-Mode auch bei maximaler In(III)-Beladung erhalten bleibt. Damit erscheint eine Delokalisierung der Elektronen, wie sie bei Carboxylatgruppen beobachtet wird, unwahrscheinlich und lässt eine monodentate Koordination vermuten. Mit Blick auf die Ladungskompensation des trivalenten In(III)-Kations ist es aber wahrscheinlich, dass das Indium in Komplexen mit höheren Stöchiometrien vorliegt, die möglicherweise Käfigstrukturen der Extraktionsmittel ausbilden. Eine detailliertere Analyse der vorliegenden IR-Spektren benötigt eingehendere Untersuchungen, insbesondere begleitet von theoretischen quantenchemischen Modellierungen, die auf Basis der hier gezeigten konsistenten Spektren hoher Qualität erfolgversprechend sein dürften.

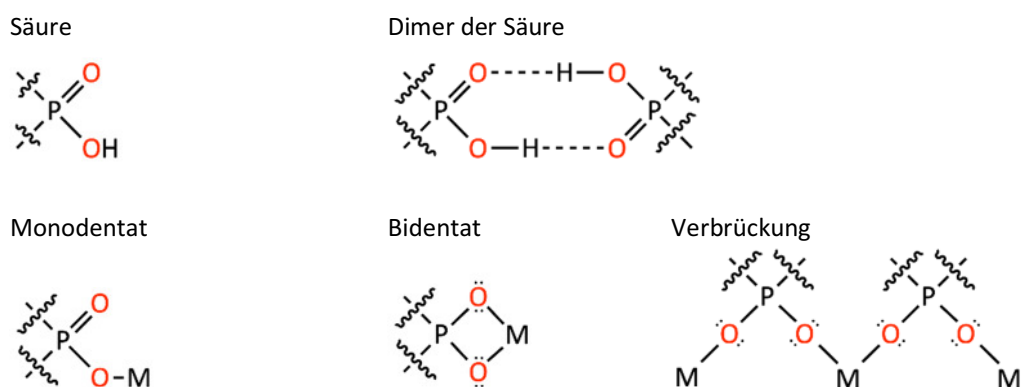


Abbildung 16: Bindungsmodifikationen für saure phosphororganische Verbindungen und Metall-Ligand-Komplexe. [115]

5.2 ESI-massenspektroskopische Untersuchungen

Die Elektrospray-Ionisation (ESI) ist eine spezielle Ionisierungstechnik der Massenspektrometrie (MS). Das Ziel der MS ist es, Molekülmassen zu bestimmen und so Moleküle zu identifizieren. Zu diesem Zweck müssen die zu untersuchenden Analyten stets ionisiert werden. Bei der ESI-Methode werden Flüssigkeiten durch ein elektrisches Feld fein dispergiert, wodurch kleine geladene Tröpfchen entstehen. Da die MS mit Hochvakuum arbeitet, wird das Lösungsmittel der Tröpfchen, in diesem Fall Kerosin,

kontinuierlich verdampft, wodurch die Tröpfchen kleiner werden. Sind die Abstoßungskräfte der einzelnen Ladungen größer als die Oberflächenspannung der Lösung, zerfällt der Tropfen in mehrere kleine. Dieser Prozess wiederholt sich, bis Ionen aus den Tröpfchen freigesetzt werden. Die Proben (Verdünnung 1:100) werden direkt eingespritzt und kommen lediglich innerhalb der Kapillare mit dem Flussmittel, einer Methanollösung mit einem Gehalt von 0,1 % NH_4OAc , in Kontakt. Dadurch ergibt sich ein möglichst kurzer Kontakt, um den Einfluss auf die Polarität der Probe zu minimieren. Die Molekülverbindungen in der Probe werden protoniert oder bilden mit Natrium- oder Kaliumionen assoziierte Kationen.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten im Bereich Organische Chemie der Technischen Universität Dresden. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Bruker Esquire Massenspektrometer mit Ion Trap Detektor gekoppelt mit einer ESI-Quelle. Die Probe inkl. Flussmittel wird durch die Kapillare, an der eine Beschleunigungsspannung von 3 kV angelegt wird, gepumpt. Jede Probe wird zehnmal ins MS injiziert und bei verschiedenen Spannungen (+10 V, +25 V, +50 V, +75 V, +100 V, -10 V, -25 V, -50 V, -75 V, -100 V) gemessen. Die Quelltemperatur beträgt 230 °C. Der untersuchte Massenbereich liegt zwischen $m/z = 50-2200$. Die dargestellten Spektren wurden mit einer Spannung von +100 V gemessen.

Bei der ESI handelt es sich um eine sanfte Ionisierungsmethode, weshalb auch Strukturen mit einem hohen Molekulargewicht, welche häufig fragile Gebilde ausbilden, spektroskopierbar sind. Die Methode wird zunehmend in der Untersuchung von Metall-Ligand-Gleichgewichten eingesetzt [116]. Dabei gibt es gute Übereinstimmungen von Komplexen in der Lösung und den detektierten Ionen in der Gasphase. Es findet ein direkter Übergang der Moleküle aus der Lösung in die Gasphase durch Ionisierung, ohne dass Bindungen zwischen Metall- und Ligandionen zerstört werden, statt. Mit dieser Messmethode lassen sich Aussagen zum Koordinationsbereich sowie der Stöchiometrie der gebildeten Komplexe in der Gasphase treffen.

Die Proben der Beladungsexperimente, durchgeführt mit steigendem Phasenverhältnis, der organischen Phase, bestehend aus 0,2 M des Extraktionsmittels gelöst in Kerosin, werden sowohl vor als auch nach der Extraktion von In(III) mittels ESI-MS untersucht. Zum einen ermöglicht dies Aussagen, zu den, in der organischen Phase vorliegenden

Spezies des Extraktionsmittels sowie enthaltenen Verunreinigungen, und zum anderen, zu den sich nach der Extraktion von In(III) in der beladenen organischen Phase befindlichen Komplexen.

5.2.1 ESI-Massenspektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen

Das komplette Spektrum der organischen Phase, 0,2 M A^1H gelöst in Kerosin, ist in Abbildung 17 dargestellt. Es sind die Intensität in Prozent auf der Ordinate und das Masse/Ladungsverhältnis (m/z) auf der Abszisse aufgetragen. Dem Peak mit der höchsten Intensität wird eine relative Intensität von 100 % zugewiesen. Dem Spektrum ist zu entnehmen, dass in vier Bereichen eine Vielzahl an Signalen auftreten. Bei diesen Bereichen $m/z = 320-370$, $m/z = 640-720$, $m/z = 960-1120$ und $m/z = 1300-1350$ handelt es sich um die monomeren, dimeren, trimeren und tetrameren Spezies von A^1H .

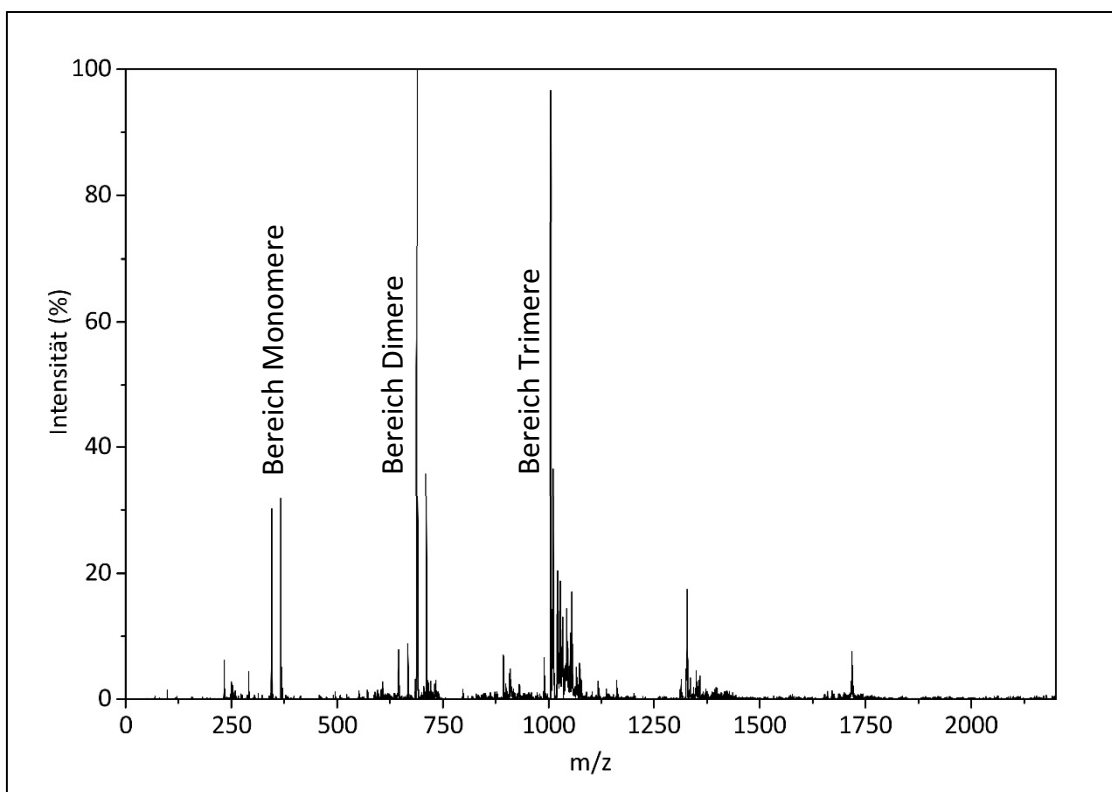


Abbildung 17: ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^1H gelöst in Kerosin.

Die relativ breiten Bereiche der einzelnen Spezies ergeben sich aus deren Ionisierung durch H^+ , Na^+ und auch K^+ und dadurch, dass zum Teil einzelne Protonen der sauren funktionellen Hydroxylgruppe ($-OH$) des Extraktionsmittels durch Natriumionen ersetzt

sind. Es ist ein geringer Anteil an Monomeren vorhanden, die stärksten Signale liefern Dimere und Trimere von $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$.

In Abbildung 18a) und b) sind Auszüge aus dem Spektrum von Abbildung 17 vergrößert dargestellt. Diese zeigen die gemessenen Signale im Bereich $m/z = 340-350$ und $m/z = 685-695$ sowie die berechneten Isotopenmuster der monomeren und dimeren Spezies von $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$. Über den Vergleich mit dem, der Summenformel entsprechenden, Isotopenmuster können das Monomer ($\mathbf{A}^1\mathbf{H}$) und das Dimer ($\mathbf{A}^1\mathbf{H}$)₂ identifiziert werden. Die Signale stimmen in Lage und Höhe der Intensität gut überein. Die Peaks bei höheren Massen können durch das Vorhandensein verschiedener ¹³C Isotope erklärt werden.

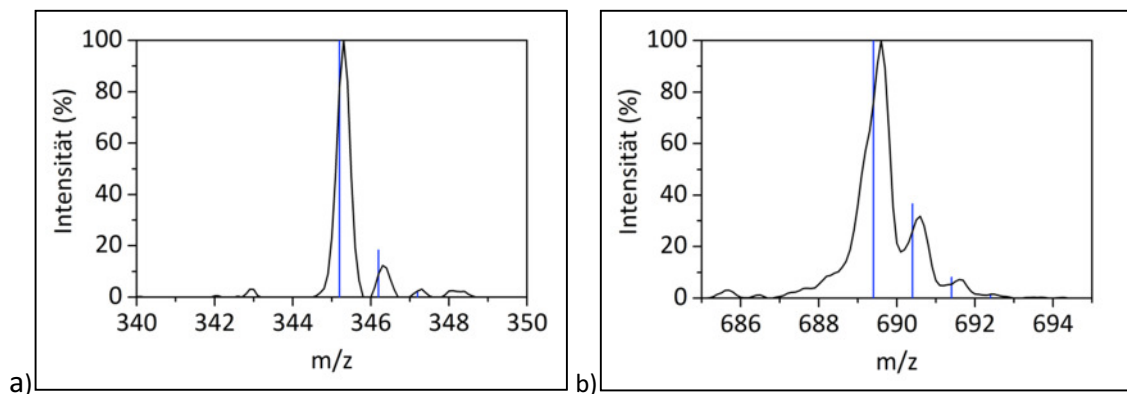


Abbildung 18: Ausschnitte des ESI-MS-Spektrums von 0,2 M $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin inkl. Isotopenmuster a) Monomer ($\mathbf{A}^1\mathbf{H}$) und b) Dimer ($\mathbf{A}^1\mathbf{H}$)₂.

Die Signale der unbeladenen $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ -Phase sowie die dazugehörigen Spezies werden in Tabelle 6 aufgelistet. Eine Verunreinigung durch M2EHPA ($\mathbf{A}^{1a}\mathbf{H}$), welche vom Hersteller angegeben wird, kann bei $m/z = 233,1$ nachgewiesen werden.

Tabelle 6: Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin.

m/z gemessen	Identifizierte Ionen
233,1	$[\mathbf{A}^{1a}\mathbf{H} + \text{Na}]^+$
345,3; 367,3	$[\mathbf{A}^1\mathbf{H} + \text{Na}]^+$; $[\mathbf{A}^1\text{Na} + \text{Na}]^+$
645,6; 667,6; 689,6; 711,7	$[(\mathbf{A}^1\mathbf{H})_2 + \text{H}]^+$; $[(\mathbf{A}^1\mathbf{H})_2 + \text{Na}]^+$; $[(\mathbf{A}^1\mathbf{H}) \cdot (\mathbf{A}^1\text{Na}) + \text{Na}]^+$; $[(\mathbf{A}^1\text{Na})_2 + \text{Na}]^+$
989,8; 1005,8; 1011,8	$[(\mathbf{A}^1\mathbf{H})_3 + \text{Na}]^+$; $[(\mathbf{A}^1\mathbf{H})_3 + \text{K}]^+$; $[(\mathbf{A}^1\mathbf{H})_2 \cdot (\mathbf{A}^1\text{Na}) + \text{Na}]^+$
1327,9	$[(\mathbf{A}^1\mathbf{H})_4 + \text{K}]^+$

Das aus der ESI-MS-Messung resultierende Spektrum von 0,2 M $\mathbf{A}^2\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin ist in Abbildung 19 dargestellt. Dem Signal mit der höchsten Intensität wird eine relative Intensität von 100 % zugeordnet und die weiteren Signale sind entsprechend normiert.

Im Bereich $m/z < 500$ sind drei Signale mit Intensitäten $\geq 20\%$ ersichtlich. Diese Peaks können bei $m/z = 195,1$ der Mono-Ethylhexylphosphonsäure ($[A^{2a}H + H]^+$) sowie bei $m/z = 329,2$ und $351,2$ den monomeren A^2H -Spezies $[A^2H + Na]^+$ und $[A^2Na + Na]^+$ zugeordnet werden. Mono-Ethylhexylphosphonsäure ist vom Hersteller als Verunreinigung im A^2H angegeben. Die Hauptsignale können den Ionen der dimeren und trimeren Spezies im Bereich $m/z = 650-690$ und $m/z = 940-970$ zugeordnet werden. Das Signal bei $m/z = 972,8$ mit einer Intensität von etwa 25% bezogen auf das Hauptsignal konnte nicht identifiziert werden.

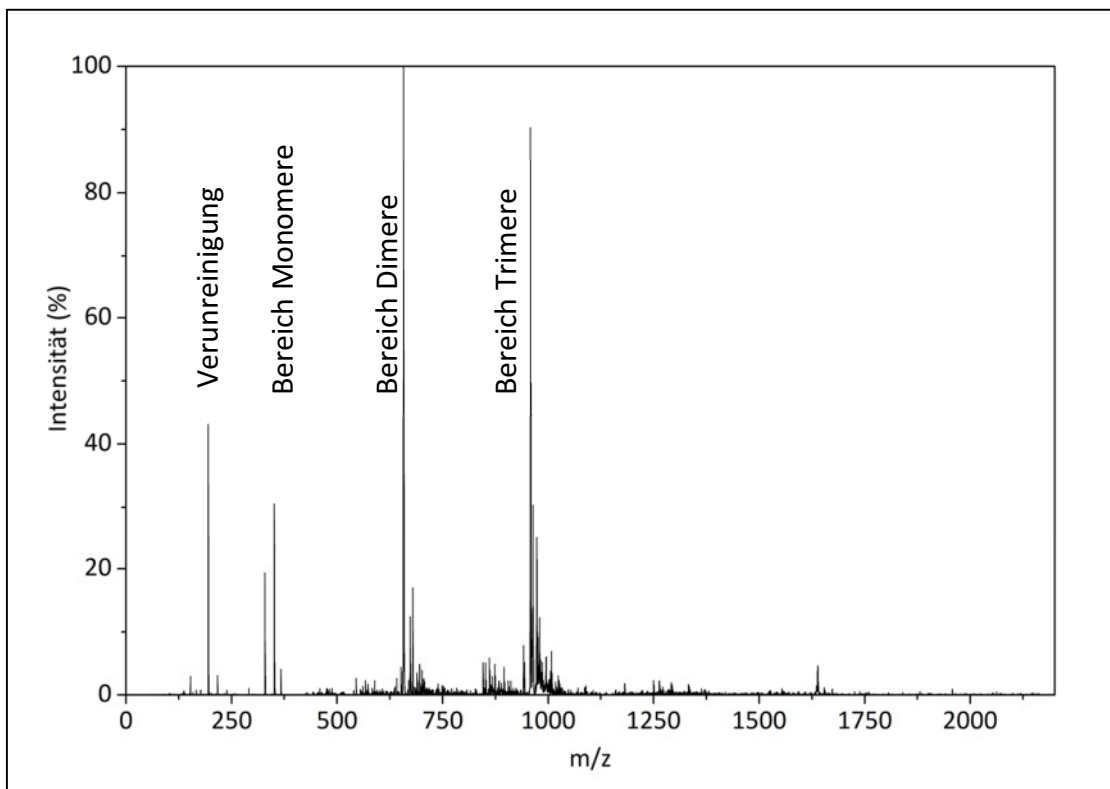


Abbildung 19: ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin.

Tabelle 7: Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin.

m/z gemessen	Identifizierte Ionen
195,1	$[A^{2a}H + H]^+$
329,2; 351,2	$[A^2H + Na]^+$; $[A^2Na + Na]^+$
657,5; 679,6	$[(A^2H) \cdot (A^2Na) + Na]^+$; $[(A^2Na)_2 + Na]^+$
941,8; 957,9; 963,8	$[(A^2H)_3 + Na]^+$; $[(A^2H)_3 + K]^+$; $[(A^2H)_2 \cdot (A^2Na) + Na]^+$
972,8	nicht identifiziert

Die Auswertung der Intensitäten des ESI-MS-Spektrums der organischen Phase, bestehend aus 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin, sowie die Zuordnung entsprechender Ionen sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die Identifizierung erfolgt durch den Vergleich mit den entsprechenden Isotopenmustern.

Das komplette ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin ist in Abbildung 20 dargestellt. Im Massenspektrum sind drei Bereiche zu erkennen, in denen vermehrt Peaks auftreten. Dem Signal mit der absolut höchsten Intensität wird eine relative Intensität von 100 % zugeordnet. Der Bereich des Spektrums von etwa $m/z = 890$ bis $m/z = 950$ kann den Trimeren von A^3H , demnach $(A^3H)_3$, zugeordnet werden.

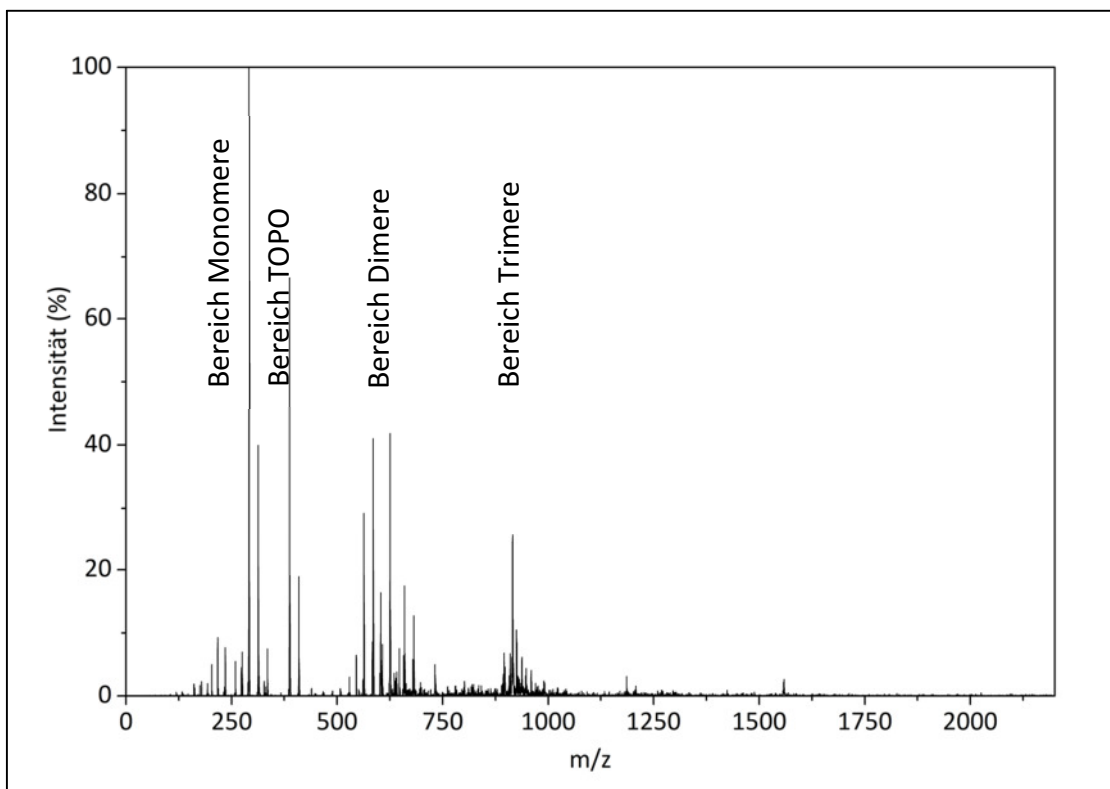


Abbildung 20: ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin.

Der zweite Bereich in Abbildung 20 erstreckt sich von $m/z = 560$ bis 660 . Die Signale in diesem Bereich können im Wesentlichen der dimeren Spezies von A^3H zugeordnet werden. Bei Verhältnissen von $m/z = 563,6$ und $585,6$ wurden Molekülonen identifiziert, welche durch eine Kondensationsreaktion zweier A^3H -Moleküle unter Abspaltung von Wasser entstehen. Das Vorhandensein dieser Spezies wird durch den Herstellungsprozess begründet. Im Bereich $m/z = 200$ bis 410 dominieren zwei Signale, welche auch für das gesamte Spektrum die höchsten Intensitäten aufweisen. Diese

Peaks können dem Monomer von A^3H und den Verunreinigungen der Gruppe von Trialkylphosphinverbindungen (A^{3b}) zugeordnet werden. Hauptvertreter dieser Stoffverbindungen ist vermutlich TOPO. Der entsprechende Nachweis durch den Vergleich mit den jeweiligen Isotopenmustern ist in Abbildung 21a) für das Monomer und in Abbildung 21b) für TOPO dargestellt. Beide Verbindungen werden durch Protonierungsreaktionen oder die Anlagerung von Natrium ionisiert. Eine mögliche Verunreinigung durch Tri-*n*-butylphosphat wird bei $m/z = 289$ als $[TBP + Na]^+$ angezeigt

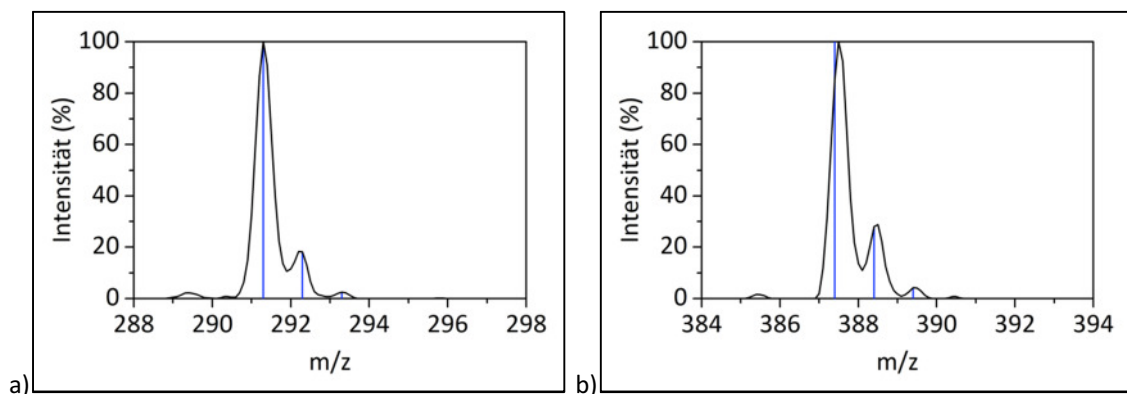


Abbildung 21: Ausschnitte des ESI-MS-Spektrums 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin inkl. Isotopenmuster.
a) Bereich $m/z = 288-298$ protoniertes Monomer ($[A^3H + H]^+$)
b) Bereich $m/z = 384-394$ protoniertes TOPO ($[TOPO + H]^+$)

Die Auswertung der Intensitäten des ESI-MS-Spektrums von 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin sowie die Zuordnung entsprechender Ionen sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Die Identifizierung erfolgt durch den Vergleich mit den entsprechenden Isotopenmustern. Die nicht identifizierte Spezies bei $m/z = 659,8$ ist für dieses Produkt typisch, so tritt sie ebenfalls bei Untersuchungen von Carson et al. [117] auf, wurde jedoch nicht bestimmt.

Tabelle 8: Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin.

m/z gemessen	Identifizierte Ionen
217,3	$[A^{3a}H + Na]^+$
291,3; 313,3	$[A^3H + H]^+$; $[A^3H + Na]^+$
387,5; 409,4	$[TOPO + H]^+$; $[TOPO + Na]^+$
563,6; 585,6	$[(A^3H)_2 - H_2O + H]^+$; $[(A^3H)_2 - H_2O + Na]^+$
603,4; 625,5	$[(A^3H) \cdot (A^3Na) + Na]^+$; $[(A^3Na)_2 + Na]^+$
893,9; 909,8; 915,7;	$[(A^3H)_3 + Na]^+$; $[(A^3H)_3 + K]^+$; $[(A^3H)_2 \cdot (A^3Na) + Na]^+$;
937,7	$[(A^3H) \cdot (A^3Na)_2 + Na]^+$

5.2.2 ESI-Massenspektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen in Gegenwart von In(III)

Das ESI-MS-Spektrum der mit In(III) beladenen A^1H -haltigen Phase ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Beladung der diesem Spektrum zugrundeliegenden Probe beträgt etwa 44 % bezogen auf den monomeren Anteil der Phosphorsäure. Die Extraktion von In(III) führt zu einer Veränderung der Intensitäten der einzelnen In(III)-freien Spezies im Vergleich zur unbeladenen organischen Phase und zum anderen dazu, dass weitere Signale im Spektrum zu erkennen sind.

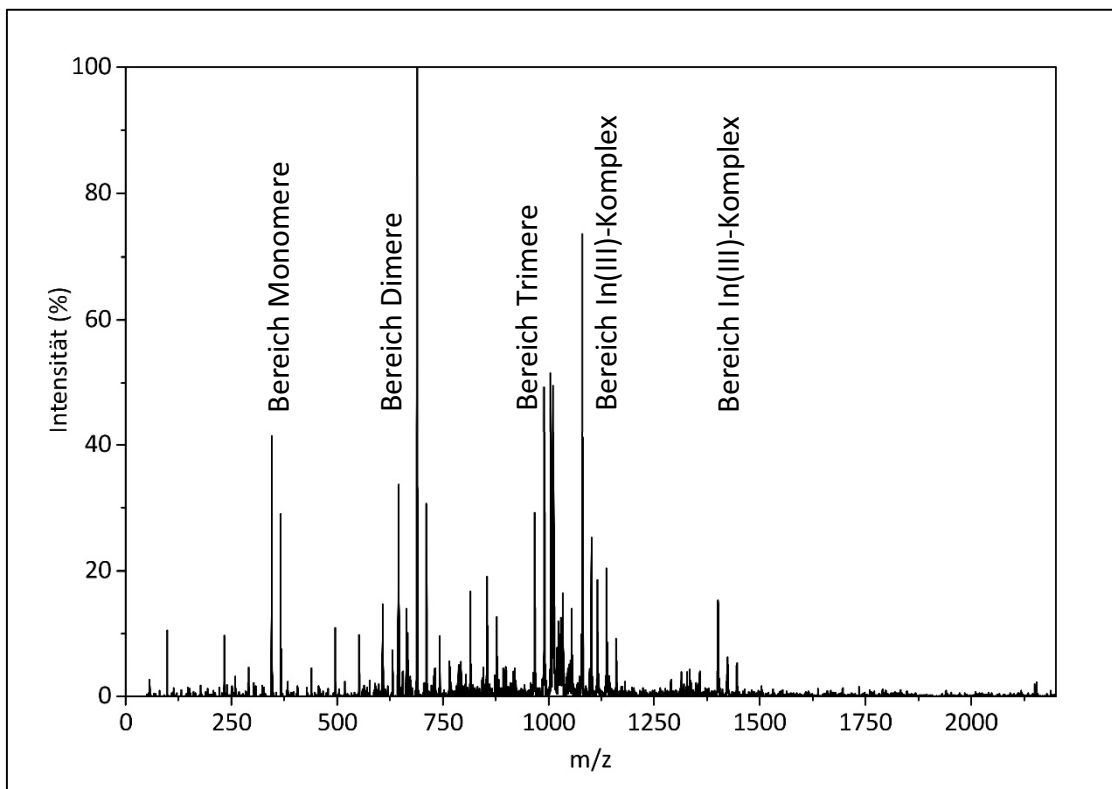


Abbildung 22: ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^1H gelöst in Kerosin mit 0,03 M In(III).

Es ist Abbildung 22 zu entnehmen, dass nach der Extraktion von In(III) noch Monomere, Dimere und Trimere von A^1H vorhanden sind. In den Bereichen $m/z = 1070-1180$ und $1390-1450$ treten neue Signale auf. Es können zwei In(III)-haltige Spezies, InA^1_3 und $InA^1_3(A^1H)$, identifiziert werden. Die Identifizierung erfolgt wieder durch den Vergleich mit dem entsprechenden Isotopenmuster. In Abbildung 23a) und b) ist der Bereich $m/z = 1075-1080$ der A^1H -haltigen Phase vor und nach der Extraktion von In(III) dargestellt. Beim Spektrum der unbeladenen Probe sind keine signifikanten Signale zu erkennen. Im Gegensatz dazu sind in Abbildung 23b) sechs signifikante Peaks detektiert. Dem Hauptsignal bei $m/z = 1079,7$ mit der höchsten Intensität wird eine relative

Intensität von 100 % zugeordnet und die weiteren Signale entsprechend normiert. Das erstellte Isotopenmuster für den InA^1_3 -Komplex stimmt sehr gut mit der Lage und den Intensitäten der gemessenen Signale überein. Signifikant für die Identifizierung In(III) -haltiger Spezies sind die beiden Signale vor dem Hauptpeak, welche auf das enthaltene Isotop ^{113}In zurückgeführt werden können.

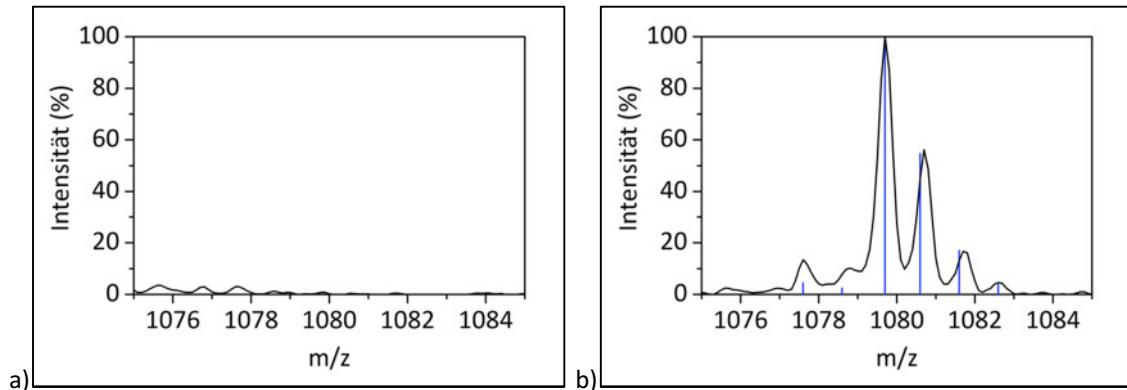


Abbildung 23: ESI-MS-Spektrum Bereich $m/z = 1075\text{-}1085$ a) unbeladene A^1H -Phase
b) beladene A^1H -Phase, InA^1_3 -Komplex inkl. Isotopenmuster.

Die Intensitäten der In(III) -haltigen Spezies nehmen mit steigender In(III) -Konzentration in der organischen Phase zu. Insbesondere die Intensität des gebildeten InA^1_3 -Komplexes steigt kontinuierlich. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der mit In(III) beladenen A^1H -Phase zusammengefasst.

Tabelle 9: Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^1H gelöst in Kerosin mit In(III) .

m/z gemessen	Identifizierte Ionen
99,0	$[\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}]^+$
233,1	$[\text{A}^1\text{H} + \text{Na}]^+$
323,3; 345,3; 367,3	$[\text{A}^1\text{H} + \text{H}]^+$; $[\text{A}^1\text{H} + \text{Na}]^+$; $[\text{A}^1\text{Na} + \text{Na}]^+$
645,5; 667,6; 689,6;	$[(\text{A}^1\text{H})_2 + \text{H}]^+$; $[(\text{A}^1\text{H})_2 + \text{Na}]^+$; $[(\text{A}^1\text{H}) \cdot (\text{A}^1\text{Na}) + \text{Na}]^+$;
711,6	
967,7; 989,8; 1005,8;	$[(\text{A}^1\text{H})_3 + \text{H}]^+$; $[(\text{A}^1\text{H})_3 + \text{Na}]^+$; $[(\text{A}^1\text{H})_3 + \text{K}]^+$;
1011,8	
1079,7; 1101,7	$[\text{InA}^1_3 + \text{H}]^+$; $[\text{InA}^1_3 + \text{Na}]^+$
1401,8, 1423,5; 1445,7	$[\text{InA}^1_3(\text{A}^1\text{H}) + \text{H}]^+$; $[\text{InA}^1_3(\text{A}^1\text{H}) + \text{Na}]^+$; $[\text{InA}^1_3(\text{A}^1\text{Na}) + \text{Na}]^+$

Das Spektrum in Abbildung 24 zeigt die Messergebnisse der mit In(III) beladenen A^2H -haltigen organischen Phase. Die Signale der Mono-Ethylhexylphosphonsäure sowie der monomeren, dimeren und trimeren Spezies von A^2H sind zu erkennen. Zusätzlich zu diesen Verbindungen liefern In(III)-haltige Spezies Signale. Durch den Vergleich mit den zugehörigen Isotopenmustern können die Spezies InA^2_3 und $InA^2_3(A^2H)$ identifiziert werden. Der erste dieser beiden Komplexe liefert im dargestellten Spektrum das intensivste Signal.

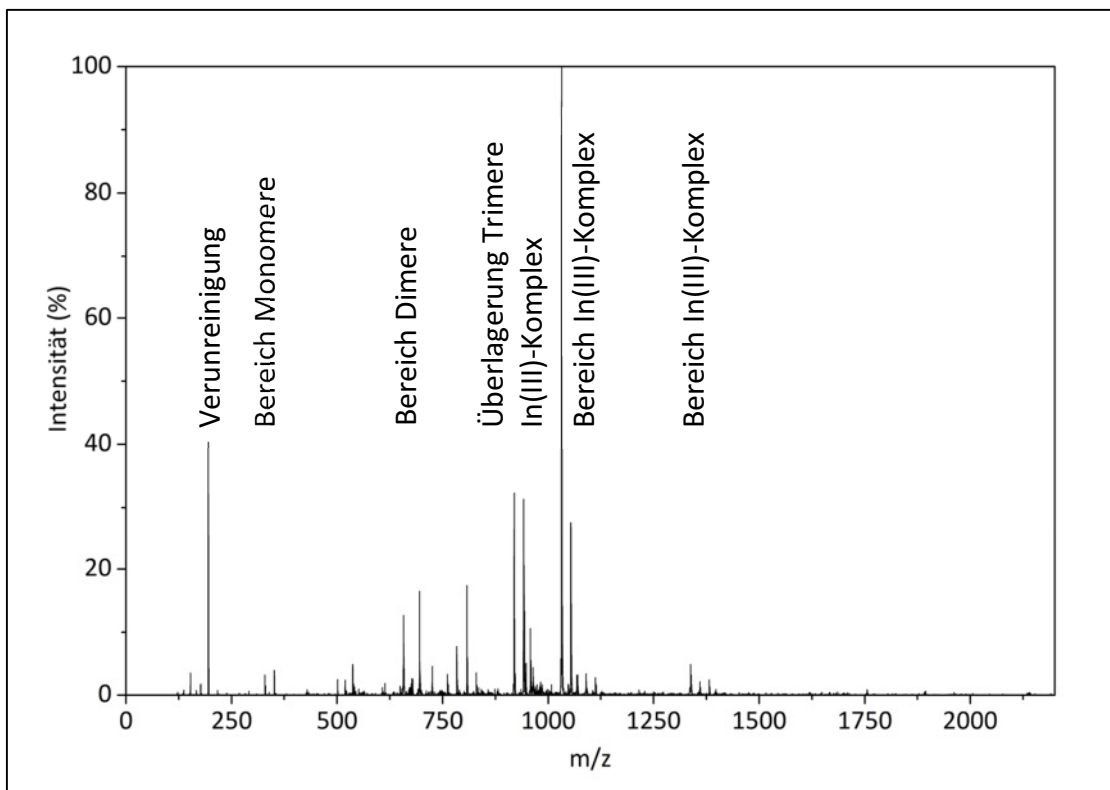


Abbildung 24: ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin mit 0,03 M In(III).

Bei Erstellung der Abbildung fiel auf, dass die Intensitäten, der den Trimeren zugeordneten Masse/Ladungsverhältnisse mit steigender Extraktion von In(III) zunehmen. Bei genauer Betrachtung der Signale und unter Zuhilfenahme des Isotopenmusters für eine In(III)-haltige Spezies ist festzustellen, dass es zu einer Überlagerung von unbeladenen In(III)-freier und beladener In(III)-haltiger A^2H -Spezies kommt. Der entsprechende m/z-Bereich vor (Abbildung 25a) und nach (Abbildung 25b) der Extraktion von In(III) ist gegenübergestellt. Zusätzlich sind in Abbildung 25b die Intensitäten des Isotopenmusters der entsprechenden Spezies dargestellt. Es ist ersichtlich, dass das Isotopenmuster in Lage und Intensität sehr gut mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Bei der gebildeten Spezies handelt es sich

vermutlich um einen $\text{InA}^2_2\text{A}^{2a}$ -Komplex. Basierend auf dieser Erkenntnis können weitere Signale zugeordnet werden. Es zeigt sich, dass In(III) mit den Anionen A^{2-} und A^{2a-} Komplexe der Zusammensetzung $\text{InA}^2_x\text{A}^{2a}_{3-x}$ bilden kann. Die Bildung der dritten Phase (beschrieben in 4.3.2) bei der am höchsten mit In(III) beladenen Probe führt zur Abnahme der Intensitäten der In(III) -Spezies. Die Ergebnisse der Untersuchungen der mit In(III) beladenen A^2H -Phase sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

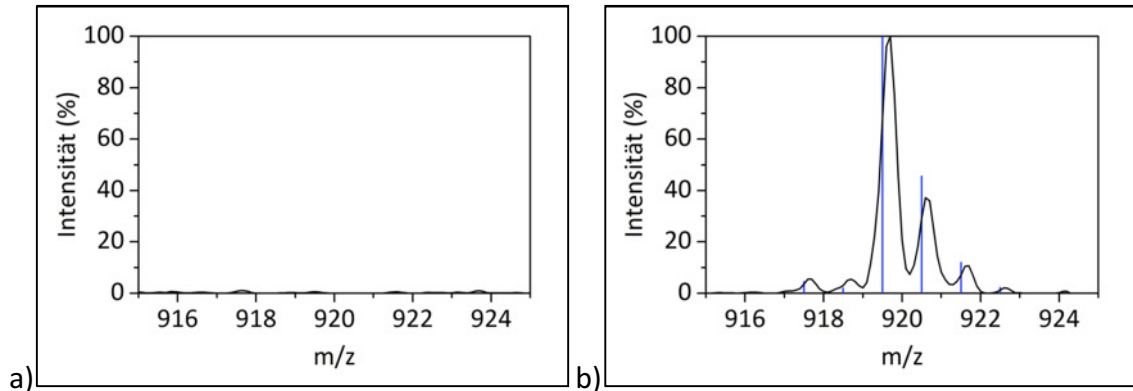


Abbildung 25: ESI-MS-Spektrum Bereich $m/z = 915-925$ a) unbeladene A^2H -Phase
b) beladene A^2H -Phase, $\text{InA}^2_2\text{A}^{2a}$ -Komplex inkl. Isotopenmuster.

Tabelle 10: Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von $0,2 \text{ M A}^2\text{H}$ gelöst in Kerosin mit In(III) .

m/z gemessen	Identifizierte Ionen
195,1	$[\text{A}^{2a}\text{H} + \text{H}]^+$
329,2; 351,2	$[\text{A}^2\text{H} + \text{Na}]^+; [\text{A}^2\text{Na} + \text{Na}]^+$
537,2	nicht identifiziert
657,5; 679,6	$[(\text{A}^2\text{H}) \cdot (\text{A}^2\text{Na}) + \text{Na}]^+; [(\text{A}^2\text{Na})_2 + \text{Na}]^+$
695,4	$[\text{InA}^{2a}_3 + \text{H}]^+$
783,6	nicht identifiziert
807,7; 829,7	$[\text{InA}^2\text{A}^{2a}_2 + \text{H}]^+; [\text{InA}^2\text{A}^{2a}_2 + \text{Na}]^+$
919,7	$[\text{InA}^2_2\text{A}^{2a} + \text{H}]^+$
941,8; 957,9; 963,8	$[(\text{A}^2\text{H})_3 + \text{Na}]^+; [(\text{A}^2\text{H})_3 + \text{K}]^+; [(\text{A}^2\text{H})_2 \cdot (\text{A}^2\text{Na}) + \text{Na}]^+$
1031,8; 1053,7	$[\text{InA}^2_3 + \text{H}]^+; [\text{InA}^2_3 + \text{Na}]^+$
1337,9; 1359,8; 1381,8	$[\text{InA}^2_3(\text{A}^2\text{H}) + \text{H}]^+; [\text{InA}^2_3(\text{A}^2\text{H}) + \text{Na}]^+; [\text{InA}^2_3(\text{A}^2\text{Na}) + \text{Na}]^+$

Bei der Extraktion von In(III) durch A^3H kommt es, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, bereits bei geringen Beladungen zur Bildung einer dritten Phase. Die Zusammensetzung

dieser zusätzlich gebildeten Phase kann mittels ESI-MS nicht näher untersucht werden. Auf Grund der erzielten geringen Beladungen von A^3H sind die Intensitäten der In(III)-haltigen Spezies im ESI-MS-Spektrum relativ gering. In Abbildung 26 ist das Spektrum der am höchsten mit In(III) beladenen A^3H -Phase, bei der eine vollständige Phasentrennung von organischer und wässriger Phase erzielt werden konnte, dargestellt. Alle In(III)-freien Spezies, die vor der Extraktion in der organischen Phase detektiert und identifiziert werden konnten, sind auch nach der Extraktion von In(III) im Spektrum der beladenen Probe zu erkennen. Als neue Spezies kann lediglich der Komplex InA^3_3 identifiziert werden.

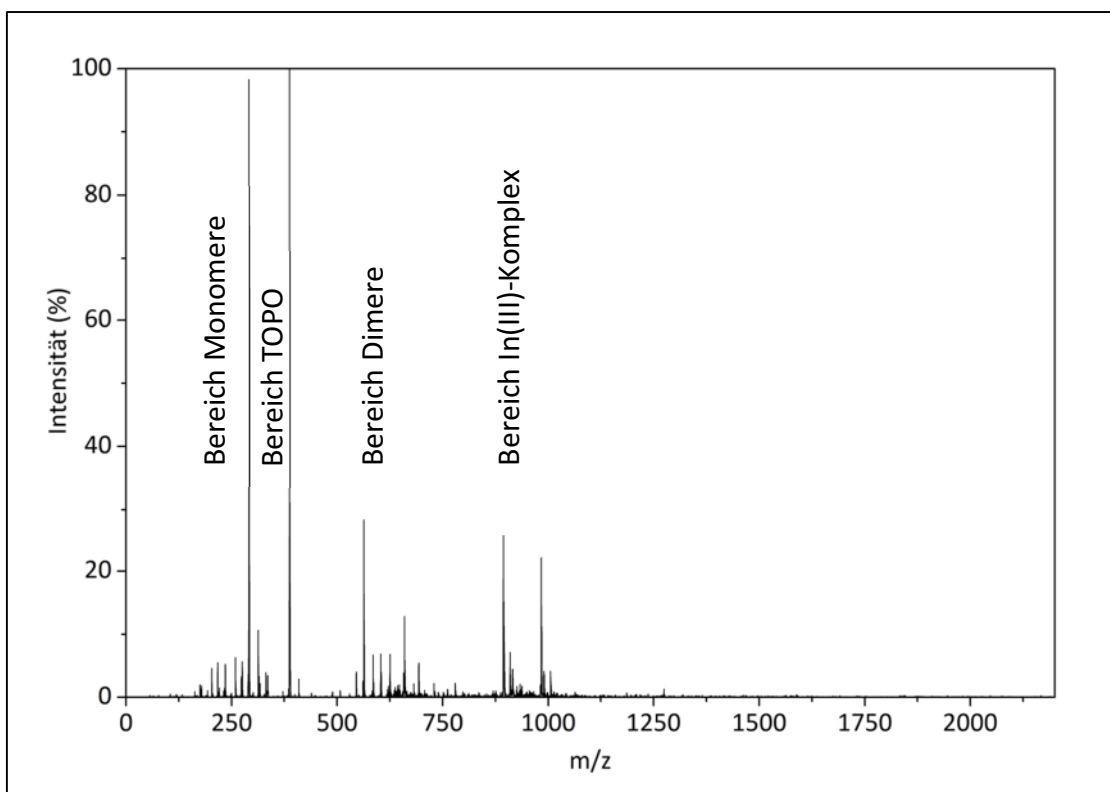


Abbildung 26: ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin mit 0,005 M In(III).

Die Betrachtung der Intensitäten der organischen A^3H -Phase mit steigender Beladung durch In(III) zeigt, dass bei einem Masse/Ladungs-Verhältnis von $m/z = 693,5$ eine weitere In(III)-Spezies zu vermuten ist. In der unbeladenen Probe kann an dieser Stelle kein Signal detektiert werden, wohingegen sich mit steigender Beladung durch In(III) die Intensität des Signals erhöht. Die entsprechende Gegenüberstellung ist in Abbildung 27a) vor und Abbildung 27b) nach der Extraktion ersichtlich. Die Einbeziehung des erwarteten Isotopenmusters bestätigt die Annahme, dass es sich um eine

In(III)-haltige Spezies handelt. Die Zuordnung der Signale zu einem bestimmten Komplex ist nicht gelungen.

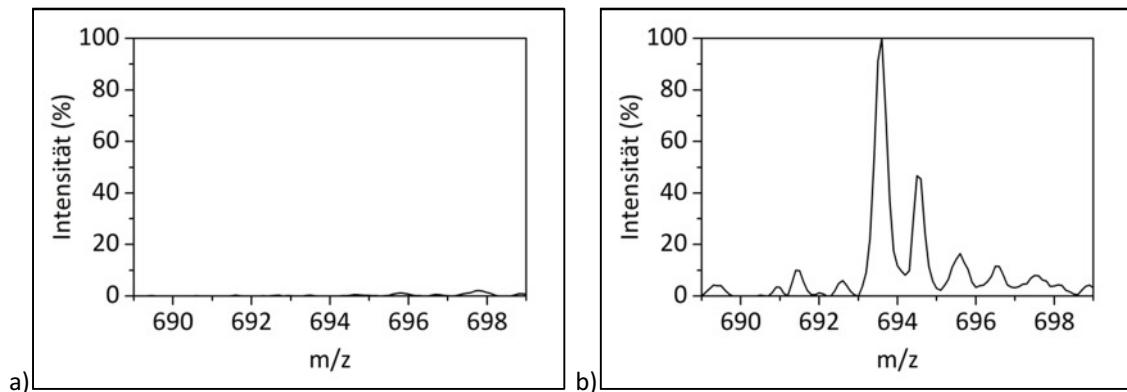


Abbildung 27: ESI-MS-Spektrum Bereich $m/z = 689-699$ a) unbeladene A^3H -Phase
b) beladene A^3H -Phase, keine Identifizierung, vermutete In(III)-haltige Spezies.

Die Auswertung der Intensitäten des ESI-MS-Spektrums der mit In(III) beladenen organischen Phase, bestehend aus 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin, sowie die Zuordnung entsprechender Molekülionen sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Die Identifizierung erfolgt durch den Vergleich mit den entsprechenden Isotopenmustern.

Tabelle 11: Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin mit In(III).

m/z gemessen	Identifizierte Ionen
217,3	$[A^{3a}H + Na]^+$
291,3; 313,3	$[A^3H + H]^+$; $[A^3H + Na]^+$
387,5; 409,4	TOPO
563,6; 585,6	$[(A^3H)_2 - H_2O + H]^+$; $[(A^3H)_2 - H_2O + Na]^+$
603,4; 625,5	$[(A^3H) \cdot (A^3Na) + Na]^+$; $[(A^3Na)_2 + Na]^+$
659,8	nicht identifiziert
693,5	nicht identifiziert, vermutete In(III)-haltige Spezies
893,9; 909,8; 915,7	$[(A^3H)_3 + Na]^+$; $[(A^3H)_3 + K]^+$; $[(A^3H)_2 \cdot (A^3Na) + Na]^+$
983,7; 1005,7	$[InA^3_3 + H]^+$; $[InA^3_3 + Na]^+$

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse der ESI-Massenspektroskopie

Vor dem Vergleich der ESI-MS-Spektren der organischen Ausgangsphasen, bestehend aus Extraktionsmittel gelöst in Kerosin, werden die wesentlichen Ergebnisse kurz zusammenfassend dargestellt. In allen untersuchten Proben werden nur einfach geladene Ionen detektiert. Die Probe von A^1H gelöst in Kerosin ergibt bei der

massenspektrometrischen Untersuchung, dass sowohl monomere, dimere, trimere und tetramere Spezies vorliegen können. Die Signale mit der höchsten Intensität liefern die Dimere und Trimere. Bei der Untersuchung der A^2H -haltigen Probe können Monomere, Dimere und Trimere identifiziert werden, wobei letztere die stärksten Signale aufwiesen. Zusätzlich kann die protonierte Form der Mono-Ethylhexylphosphonsäure identifiziert werden. Bei der Probe von A^3H gelöst in Kerosin liefert die monomere Spezies die stärkste Intensität. A^3H -Dimere und -Trimere liefern deutlich schwächere Signale. Die Verbindung TOPO kann durch den Vergleich mit dem Isotopenmuster identifiziert werden.

Im Vergleich der einzelnen unbeladenen organischen Phasen zeigt sich, dass bei A^1H und A^2H große Anteile der Verbindungen dimerisiert vorliegen. Dies stimmt gut mit Ergebnissen der Literatur überein [61, 110, 116, 118-120]. In unpolaren, aprotischen Lösungsmitteln und in Abwesenheit von Kationen sind Dimere die dominierende Spezies [110]. Die Verbindungen höherer Ordnung, wie die tetramere Spezies, liefern verhältnismäßig geringe Intensitäten und sind eher als Artefakte, hervorgerufen durch die Messmethode, anzusehen. Dies wird ebenso von Marie et al. [118] und Quinn [61] interpretiert. Bei Marie et al. [118] können bei der Untersuchung von A^1H die Spezies $(A^1H)_n$ mit $n = 1$ bis 6 detektiert werden. Durch Kunzmann und Kolarik [80] werden Daten veröffentlicht, die bei Konzentration von 0,01 bis 0,2 M A^1H den Anteil der trimeren Spezies auf 25-54 % beziffern. Quinn [61] beobachtet bei der massenspektrometrischen Analyse von A^2H das Vorhandensein von Monomeren, Dimeren und Trimeren. Bei A^3H ist die Intensität der Monomere am höchsten. Dieses Ergebnis erscheint bei Betrachtung der Dimerisierungskonstanten schlüssig. Nach Sella et al. [120] hat A^1H das größte Bestreben Dimere zu bilden. Die Dimerisierungskonstante nimmt von A^1H über A^2H hinzu A^3H ab.

In der Literatur wird für dreiwertige Ionen bei der Extraktion durch saure phosphororganische Verbindungen die Bildung des Komplexes $MA_3(AH)_3$ in der organischen Phase beschrieben. Dabei werden drei der sechs Koordinationsplätze, um das In(III)-Ion, durch nicht deprotonierte Liganden besetzt [50, 61, 74, 116, 118]. Speziell Leclerc et al. [116] hat das Verhalten von A^1H bei der massenspektrometrischen Untersuchung durch ESI-MS analysiert, um Rückschlüsse auf das Verhalten der entsprechenden Proben beim Übergang von der Flüssig- in die Gasphase zu verstehen

und zu bewerten. Für $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ kann nachgewiesen werden, dass durch die verwendete Methode zwei Arten von Fragmentierungen auftreten können [116]. Bei den untersuchten Nd(III)- $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ -Komplexen ist zum einen die schrittweise Eliminierung von nicht deprotonierten Liganden und zum anderen die Abspaltung von Alkylresten ($m_{\text{C}_8\text{H}_{17}} = 112,1 \text{ g/mol}$) zu beobachten [116]. Die gleichen Ergebnisse sind auch von Marie et al. [118] bei der Untersuchung von Ln(III)- $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ -Komplexen beschrieben. Durch DFT-Kalkulationen für die Gasphase wird gezeigt, dass der Komplex $\text{NdA}_3(\mathbf{AH})$ energetisch günstiger und damit stabiler ist, als der aus der Literatur favorisierte $\text{NdA}_3(\mathbf{AH})_3$ [116]. Die deprotonierten Liganden sind stark an das Metallkation gebunden, weshalb es sich erklärt, dass als erstes die nicht deprotonierten Liganden abgetrennt werden, um den energetisch stabileren Zustand zu erreichen. Auf diesen Erkenntnissen aufbauend wird nachfolgend gezeigt, dass auch die Abspaltung von einzelnen Alkylresten unter der Bildung von Alkenen energetisch günstigere Zustände hervorruft [116]. Letztendlich ist festzuhalten, dass es durch den Übergang der Komplexe aus der Flüssig- in die Gasphase zu Veränderungen eben dieser Komplexe kommen kann.

Für die eigenen Untersuchungen der In(III)- $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ -Proben betrifft dies zum Beispiel die Bereiche $m/z = 967,7$ für das protonierte Trimer $[(\mathbf{A}^1\mathbf{H})_3 + \text{H}]^+$ und $m/z = 1079,7$ für den protonierten Indiumkomplex $[\text{InA}^1_3 + \text{H}]^+$. Unter Abspaltung eines Alkylrestes ergibt sich eine resultierende Masse des nachzuweisenden Ions bei $m/z = 967,6$. Zwar sind vor dem Hauptsignal des Trimers weitere Signale im Spektrum zu erkennen, wie sie zum Nachweis der In(III)-haltigen Spezies verwendet wurden, allerdings weisen diese eine sehr geringe Intensität auf und es sind Überlagerungen ersichtlich. Aus diesem Grund kann eine Fragmentierung unter Abspaltung einzelner Alkylreste nicht ausgeschlossen werden. Letztlich bedeutet diese Art der Fragmentierung bei $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ die Bildung von M2EHPA ($\mathbf{A}^1\mathbf{aH}$) und dem Alkylrest (C_8H_{17}), dann vermutlich als Alken in der organischen Phase vorhanden. Für beide Spezies kann in der Gasphase kein Anstieg der Intensitäten in den aufgenommenen Spektren beobachtet werden, was das Vorhandensein in der flüssigen Phase nicht ausschließt. Die zweite Art der Fragmentierung, die Abnahme der nicht deprotonierten Liganden im Komplex, erscheint möglich. Bei den mit In(III) beladenen $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ -Proben sind zwei charakteristische Komplexe, der Zusammensetzung InA^1_3 und $\text{InA}^1_3(\mathbf{A}^1\mathbf{H})$ in diversen Ionisierungen eindeutig für die Gasphase identifiziert.

Es dominieren die Ionen des InA^1_3 -Komplexes im Spektrum. Die Intensität nimmt mit steigender Beladung der organischen Phase zu. Der Komplex setzt sich aus In(III) und drei deprotonierten A^1H -Molekülen zusammen. Für den $\text{InA}^1_3(\text{A}^1\text{H})$ -Komplex kann ein A^1H -Molekül eine Wasserstoffbrücke mit einem der A^1 -Anionen ausbilden bzw. besetzt einen der Koordinationsplätze des In(III) -Ions. Ob die identifizierten Komplexe tatsächlich auch in der flüssigen organischen Phase vorliegen, kann an dieser Stelle nicht eindeutig geklärt werden.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der mit In(III) beladenen A^1H -Phase können bei der Extraktion von In(III) durch A^2H eine Vielzahl an weiteren ionisierten Komplexen in der Gasphase identifiziert werden. Dominierend ist in Analogie zu A^1H der InA_3 -Komplex, für A^2H speziell InA^2_3 . Die Ionen des $\text{InA}^2_3(\text{A}^2\text{H})$ -Komplexes können nur mit sehr geringen Intensitäten detektiert werden. Der Nachweis weiterer In(III) -haltiger Spezies erfolgt durch den Vergleich mit dem Isotopenmuster eines vermuteten ionisierten Komplexes. Dadurch wird unter anderem die protonierte Spezies des Komplexes $\text{InA}^2_2\text{A}^{2a}$ identifiziert. Nach den zuvor diskutierten Arten der Fragmentierung kann an dieser Stelle keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob diese Spezies durch die Fragmentierung beim Übergang in die Gasphase oder bei der Reaktion der deprotonierten Liganden A^{2-} und A^{2a-} mit In(III) entstanden ist. Mono-Ethylhexylphosphonsäure (A^{2a}H) kann sowohl in der unbeladenen als auch in der beladenen Phase mit hohen Intensitäten beobachtet werden und ist vom Hersteller als Hauptverunreinigung angegeben [121].

Analog zu den diskutierten Spektren der beladenen organischen Phasen mit A^1H - und A^2H können bei der mit In(III) beladenen Phase mit A^3H keine intensiven Signale im Bereich $m/z > 1400$ beobachtet werden. Als In(III) -haltige Spezies können nur Ionen des Komplexes InA^3_3 identifiziert werden. Es wird eine weitere In(III) -haltige Spezies detektiert, welche nicht identifiziert werden konnte.

Als Verunreinigung ist TOPO in den Proben identifiziert. Die Intensitäten von TOPO sind konstant, wohingegen sich der vor der Extraktion vorhandene Überschuss an ungebundenem, monomerem A^3H gegenüber TOPO reduziert. Eine Komplexbildung durch die Anlagerung von TOPO als Neutralligand, wie sie von Carson [117] bei der Extraktion von Co(II) durch A^3H beschrieben wird, kann nicht beobachtet werden. Die

In(III)-Konzentration in der organischen Phase ist bei A^3H im Vergleich zu den anderen beiden Extraktionsmitteln deutlich geringer, wodurch die geringen Intensitäten der In(III)-haltigen Spezies im ESI-MS-Spektrum zu erklären sind.

5.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen

Die NMR-Spektroskopie ist eine sehr exakte Methode, um Aussagen über die elektronische Umgebung einzelner Atome sowie deren Wechselwirkung mit Nachbaratomen treffen zu können. Aus den Ergebnissen lassen sich Konstitution und Konfiguration von Molekülen bestimmen. Es wird die Resonanzwechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment von Atomkernen der Substanz, die sich in einem starken statischen Magnetfeld befinden, mit einem hochfrequenten magnetischen Wechselfeld betrachtet. Für die Untersuchung sind NMR-aktive Isotope nötig, welche beinahe jedes Element im Periodensystem besitzt. Limitierender Faktor ist die natürliche Häufigkeit dieser Isotope. Eine entsprechende Übersicht zu den Eigenschaften ausgewählter Elemente ist in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Eigenschaften der für die NMR-Spektroskopie organischer Verbindungen relevanten Kerne.

Kern (Isotop)	Kernspinquantenzahl I	natürliche relative Häufigkeit in %	Relative Empfindlichkeit eines Kerns
1H	1/2	99,985	1,000
$^2H = D$	1	0,015	0,010
^{13}C	1/2	1,100	0,016
^{17}O	5/2	0,038	0,029
^{31}P	1/2	100,000	0,066

Die Isotope müssen einen im Grundzustand von Null verschiedenen Kernspin p aufweisen. Die Berechnung des Kernspins ist durch Gleichung (13) möglich. Der Kernspin, auch Eigendrehimpuls genannt, ist eine intrinsische quantenmechanische Eigenschaft einzelner Nukleonen. Damit verbunden ist ein magnetisches Moment μ , welches magnetische Interaktionen mit seiner Umgebung eingeht. Der Zusammenhang/Quotient beider Größen wird mit Hilfe des gyromagnetischen Verhältnisses γ in Gleichung (14) dargestellt.

$$p = \sqrt{I(I + 1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \quad (13)$$

$$\gamma = \frac{\mu}{p} \quad (14)$$

Charakteristisch für jedes Isotop ist die Kernspinquantenzahl I . Diese muss ungleich Null sein, wie es zum Beispiel bei ^1H , ^{13}C und ^{31}P der Fall ist. Werden solche Kerne einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, interagiert das magnetische Dipolmoment des Kerns mit dem äußeren Magnetfeld (Zeeman-Effekt [122]). Dies führt zur Aufspaltung der Energieniveaus in energetisch ungünstigere (antiparallele Ausrichtung zum Magnetfeld) und günstigere (parallel zum Feld) Zustände. Es wirkt auf den Kernspin ein Drehmoment, welches den Dipol zur Feldrichtung parallel zu stellen strebt. Durch Absorption und Emission von magnetischen Wechselfeldern, deren Frequenz der Resonanzfrequenz des jeweiligen Kerns entspricht, wird die Orientierung der Spins relativ zum äußeren Magnetfeld geändert. Die Rückkehr in den Gleichgewichtszustand wird Relaxation genannt, wobei die zuvor aufgenommene Energie wieder abgegeben wird. Durch Fourier-Transformation kann das zeitabhängige Signal in ein frequenzabhängiges umgerechnet werden, wodurch sich die Kernspinresonanzspektren darstellen lassen. Die Ausprägung und Lage der Signale der Resonanzbanden geben Auskunft über die elektronischen Umgebungen der Kerne. Die Differenz der Frequenz des untersuchten Signals bezogen auf eine Referenzsubstanz wird chemische Verschiebung genannt. Die chemische Verschiebung kann von der Konzentration des zu untersuchenden Stoffes, der Temperatur und der Polarität des Verdünnungsmittels abhängen [123].

Die ^1H und ^{31}P NMR-Spektren sind mit einem Agilent DD2-600 Spektrometer aufgenommen. Als interne Referenz werden Coaxial-Röhrchen gefüllt mit Toluol und Tetramethylsilan (TMS) in das Probenröhrchen eingeführt. Die Temperatur für alle durchgeführten Untersuchungen betrug $25\text{ }^\circ\text{C}$. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf TMS als externen Standard im ^1H -Spektrum, dessen chemische Verschiebung definitionsgemäß Null gesetzt wird.²

Das Ziel der NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist es, die auftretenden Wechselwirkungen bei der Komplexbildung von In(III) mit den Extraktionsmitteln näher

² Die NMR-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. Peter Kaden am Institut der Ressourcenökologie des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V. durchgeführt.

zu charakterisieren. Es ist bekannt, dass Änderungen des Lösungsmittels zur Beeinflussung der sich bildenden Strukturen führen können. Aus diesem Grund werden in Vorversuchen die reine Probe A^1H sowie in Abstufungen abnehmende Konzentrationen von A^1H gelöst in Kerosin detailliert betrachtet. Hintergrund ist, dass durch die Verwendung von Kerosin als Lösungsmittel ein erheblicher Eintrag zusätzlicher Protonen für die 1H NMR-Spektroskopie stattfindet. Zusätzlich ist die 1H NMR-Spektroskopie eine Methode zur Identifizierung von Mizellen, da die Protonen der Wassermoleküle sehr sensitiv auf Änderungen der chemischen Umgebung reagieren und somit Verschiebungen bei Änderung der lokalen Umgebung (hier Unterschied zwischen Protonen innerhalb und außerhalb von Mizellen) gut zu detektieren sind.

5.3.1 Vorversuche zur Bestimmung der Signallagen von A^1H in 1H NMR-Spektren

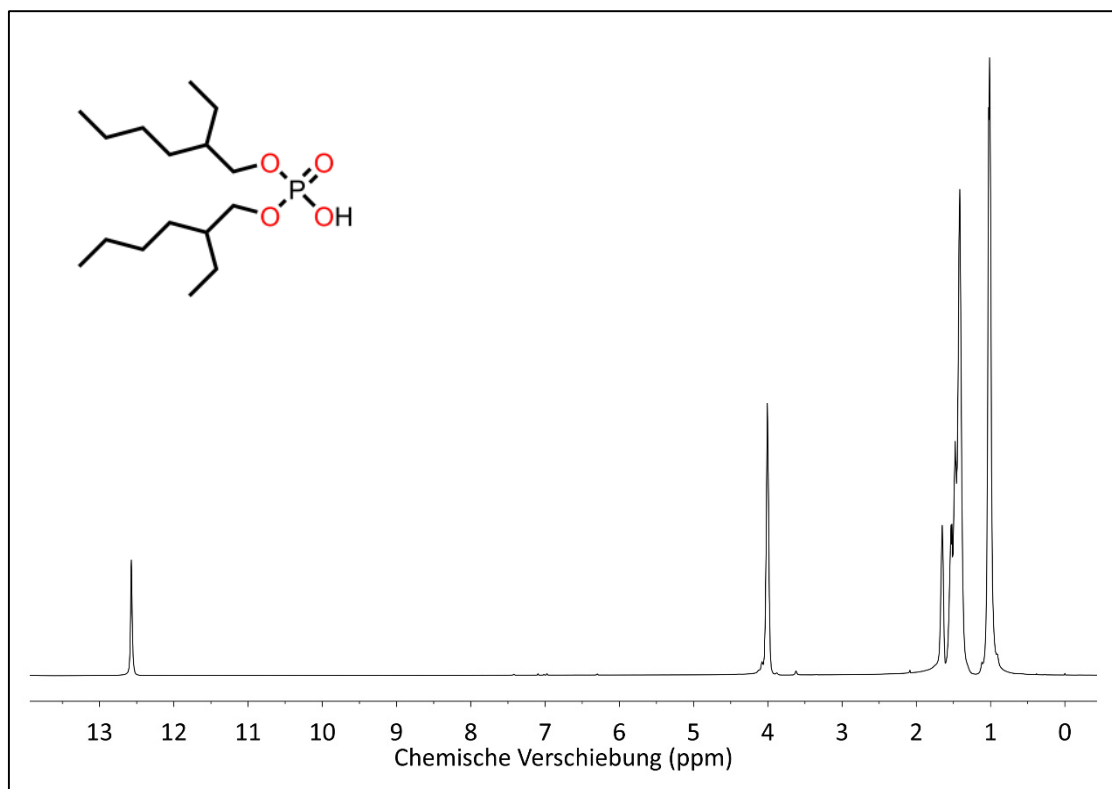


Abbildung 28: 1H NMR-Spektrum von A^1H inkl. Strukturformel.

Um die vorhandenen Molekülgruppen identifizieren zu können und mögliche Änderungen der chemischen Verschiebung durch Wechselwirkungen bei der Komplexbildung zu erkennen, wird zuerst die unverdünnte Probe von A^1H NMR-spektroskopisch untersucht. Das resultierende 1H -Spektrum ist in Abbildung 28

dargestellt. Detaillierter betrachtet, werden die einzelnen Signale in den ^1H -Teilspektren in Abbildung 29. Die Bildung der Flächenintegrale ermöglicht eine relative Zuordnung zur Anzahl der Protonen. Durch die bekannte Molekülstruktur von $\mathbf{A}^1\text{H}$ können die detektierten Signale, anhand ihres Kopplungsmusters und der ermittelten Protonenanzahl, den einzelnen Molekülgruppen zugeordnet werden. Die Signale der Protonen der O-CH₂-Gruppe, bei einer chemischen Verschiebung von 4,0 ppm, bilden ein Duplett vom Duplett. Dies ist charakteristisch für diese Molekülgruppe, da das Proton der benachbarten (chiralen) CH-Gruppe mit den Protonen der O-CH₂-Gruppe koppelt. Durch die Chiralität der benachbarten Gruppe sind die Protonen der O-CH₂-Gruppe chemisch nicht äquivalent, wodurch auch diese miteinander koppeln (geminale Kopplung). Das Flächenintegral dieser Molekülgruppe wird eins gesetzt, was einer Protonenanzahl von vier entspricht (zwei O-CH₂-Gruppen je $\mathbf{A}^1\text{H}$ -Molekül). Für das Proton der OH-Gruppe sowohl der Phosphor- als auch der Carbonsäuren wird in der Literatur die Lage >10 ppm angegeben [100]. Die Bildung des Flächenintegrals des Signals bei einer chemischen Verschiebung von 12,57 ppm ergibt einen Wert von 0,27. Dies bedeutet, dass lediglich ein Proton dieses Signal erzeugt. In Übereinstimmung mit Literaturdaten handelt es sich um die OH-Gruppe (eine OH-Gruppe je $\mathbf{A}^1\text{H}$ -Molekül) [124]. Die Flächenintegration der weiteren Methylen- und Methylgruppen ist auf Grund von Überlagerungen der Signale schwierig. Das Signal bei 1,65 ppm mit einem Flächenintegral von 0,52 (2H) kann den zwei vorhandenen CH-Gruppen zugeordnet werden. Die Methylengruppen der Alkylreste ergeben zusammen ein Flächenintegral von 3,66. Dieser Wert weicht vom theoretischen Wert von 4 ab (Protonenanzahl von 16), kann durch die Verwendung der technischen Produkte erklärt werden. Das Signal bei etwa 1,1 ppm entspricht 12 Wasserstoffatomen. Es kann den jeweiligen Methylgruppen der zwei verzweigten Alkoxyseitenketten von $\mathbf{A}^1\text{H}$ zugeordnet werden.

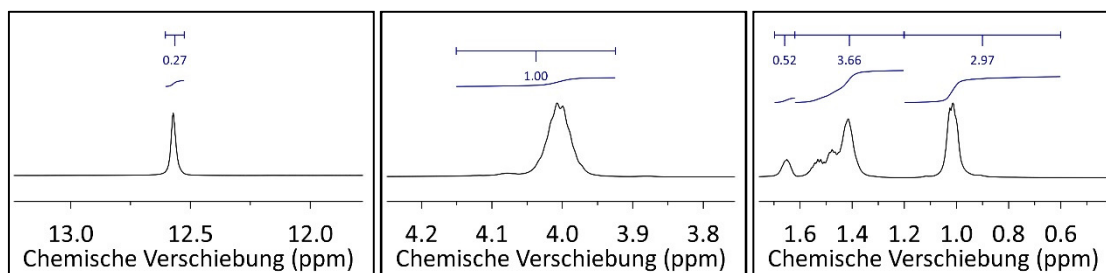


Abbildung 29: ^1H -NMR-Teilspektren von $\mathbf{A}^1\text{H}$ mit Integralen bezogen auf insgesamt 4 Protonen.

Die Signallagen der Protonen von $\mathbf{A}^1\text{H}$ stimmen mit den Literaturwerten überein [124], die Integrale und die Zuordnung zu den entsprechenden Molekülgruppen weichen lediglich bei den Methylengruppen voneinander ab, was zum einen durch die Überlagerungen der einzelnen Signale und zum anderen durch die Verwendung von technischen Produkten erklärt werden kann. Die Spektreninterpretation ist in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: ^1H NMR-Spektreninterpretation der protonenrelevanten Bestandteile von $\mathbf{A}^1\text{H}$.

Signallage ppm	Molekülgruppe	Flächenintegral	Protonenanzahl	
			Theoretisch	Ermittelt
0,9-1,1	CH_3	2,97	12	12
1,3-1,6	CH_2	3,66	16	15
1,6-1,7	CH	0,52	2	2
3,9-4,1	$\text{O}-\text{CH}_2$	1,00	4	4
12,5-12,6	OH	0,27	1	1

Die Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Molekülgruppen für die unverdünnte Probe von $\mathbf{A}^1\text{H}$ wird gezeigt. Im Folgenden werden Proben mit Konzentrationen von 0,2 M und 0,62 M $\mathbf{A}^1\text{H}$ gelöst in Kerosin untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 30 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Zugabe von Kerosin diverse Einflüsse auf die elektronische Umgebung der ^1H -Kerne von $\mathbf{A}^1\text{H}$ besitzt. Der Bereich der chemischen Verschiebung von 0,5 bis 2,5 ppm wird durch die Signale der Protonen des Kerosins dominiert. Die Methyl- und Methylengruppen sowie die CH-Gruppen von $\mathbf{A}^1\text{H}$ werden durch die ähnlichen Signallagen und hohen Intensitäten der Signale der Protonen der Kerosinbestandteile überlagert. Änderungen der elektronischen Umgebung der Protonen können demnach für diese Molekülgruppen nicht analysiert werden. Die Signale der Protonen der $\text{O}-\text{CH}_2$ - sowie OH -Gruppen werden nicht durch Lösungsmittelsignale überlagert. Es ändert sich die chemische Verschiebung, was für eine Änderung der elektronischen Umgebung dieser ^1H -Kerne spricht. Dies wiederum kann eine Folge der intermolekularen Wechselwirkungen sein, welche sich durch die Verdünnung von $\mathbf{A}^1\text{H}$ durch Kerosin ergeben. Die Abhängigkeit vom Verdünnungsmittel, insbesondere die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wird in den Grundlagen allgemein diskutiert.

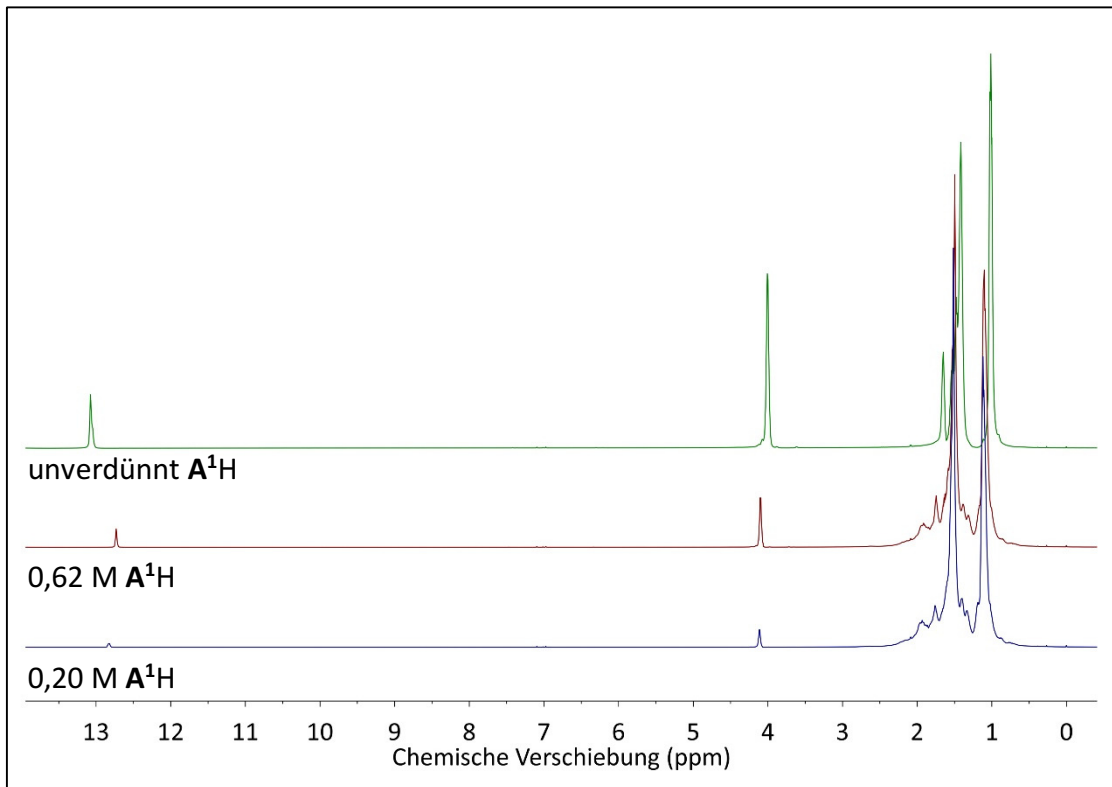


Abbildung 30: ^1H -Spektrum von 0,2 M und 0,62 M A^1H gelöst in Kerosin sowie unverdünntem A^1H .

Mit abnehmender Konzentration von A^1H nimmt der unpolare Charakter der organischen Phase zu. Dies führt zur Verstärkung der sich bildenden Wasserstoffbrücken, verdeutlicht durch eine Hochfeldverschiebung der Signale des Protons der OH-Gruppen. Für die Protonen der O-CH₂-Gruppen ergibt sich ein entgegengesetzter Effekt. Sie erfahren eine Tieffeldverschiebung, ersichtlich durch die Erhöhung der chemischen Verschiebung von etwa 3,9 auf 4,1 ppm. Die Elektronendichte dieser ^1H -Kerne verringert sich, da durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken eine elektronenziehende Wirkung auf die Seitenketten der phosphororganischen Verbindungen ausgeübt wird.

Für die ^1H NMR-spektroskopischen Untersuchungen von A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin sowie die jeweils mit In(III) beladenen Proben sind die Signale der OH- sowie der O-CH₂-Gruppen von Bedeutung. Durch Betrachtung der Signale der OH-Gruppen sind Aussagen zur Ausbildung und Stärke von Wasserstoffbrücken sowie zum Kationenaustausch möglich. Die Signallage der O-CH₂-Gruppen lässt Rückschlüsse auf die elektronische Umgebung und die Wirkung von In(III) zu.

5.3.2 ^1H NMR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen

Die ^1H NMR-Spektren der unbeladenen, organischen Phasen von 0,2 M A^1H , A^2H oder A^3H gelöst in Kerosin sind in Abbildung 31 gegenübergestellt. Der Bereich einer chemischen Verschiebung von 0,5 bis 2,5 ppm wird durch die Signale der Protonen des Kerosins dominiert. Für A^1H und A^2H befinden sich im Bereich 4,0 bis 4,2 ppm die Signale der ^1H -Kerne der O-CH₂-Gruppen. Die Intensität der Signale der ^1H -Kerne der O-CH₂-Gruppen von A^2H ist schwächer, was durch das Vorhandensein nur einer solchen Molekülgruppe je A^2H zu erklären ist. Im Bildausschnitt b) sind vergrößert die Signale der ^1H -Kerne der O-CH₂-Gruppe dargestellt. Die charakteristische Peakaufspaltung für diese Molekülgruppe ist für A^1H und A^2H ersichtlich. Für A^3H kann dieses Signal erwartungsgemäß nicht detektiert werden.

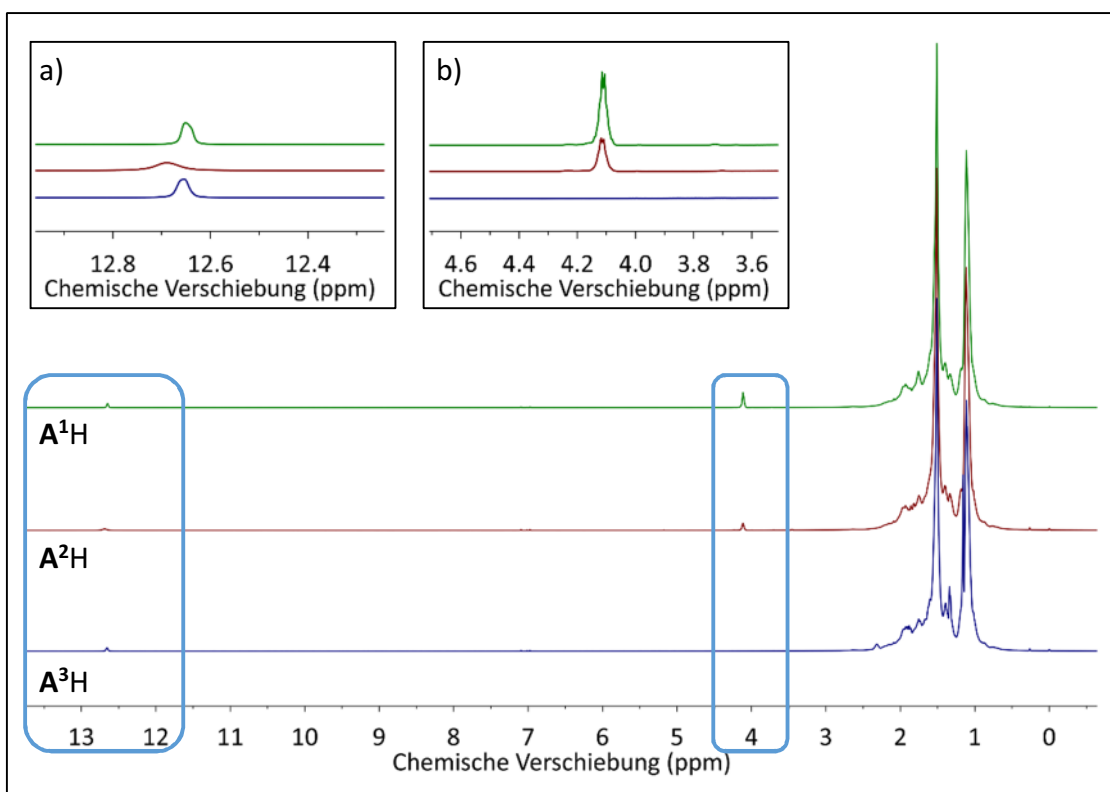


Abbildung 31: ^1H -Spektren von 0,2 M A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin.
Bildausschnitt a) Bereich 12,5-12,9 ppm Signal des ^1H -Kerns der OH-Gruppen
b) Bereich 3,6-4,6 ppm Signal der ^1H -Kerne der O-CH₂-Gruppen

Ebenfalls vergrößert dargestellt der Bereich der chemischen Verschiebung von 12,5 bis 12,9 ppm, in welchem das Signal des Protons der OH-Gruppe detektiert wird. Für das Signal dieses Protons von A^2H ist eine geringe Änderung der chemischen Verschiebung gegenüber den anderen beiden Substanzen A^1H und A^3H zu erkennen.

Verunreinigungen innerhalb der industriell hergestellten und innerhalb dieser Dissertation eingesetzten Chemikalien können diese Abweichung verursachen.

Die Signale der ^1H -Kerne der O-CH₂- sowie OH-Gruppen, sofern vorhanden, liegen für alle drei Ausgangslösungen in vergleichbaren Bereichen. Die chemischen Verschiebungen für die relevanten Signale sind in Tabelle 14 gegenübergestellt.

Tabelle 14: Gegenüberstellung der Signallagen im ^1H NMR-Spektrum der relevanten Molekülgruppen bei gleicher molarer Konzentration von **A¹H**, **A²H** und **A³H** gelöst in Kerosin.

Molekülgruppe	Chemische Verschiebung in ppm		
	A ¹ H	A ² H	A ³ H
O-CH ₂	4,11	4,11	nicht vorhanden
OH	12,65	12,69	12,65

5.3.3 ^1H NMR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen in Gegenwart von In(III)

Das ^1H -Spektrum einer mit In(III) beladenen **A¹H**-Probe ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Extraktion von In(III) durch **A¹H** führt im ^1H -Spektrum zu zwei wesentlichen Veränderungen. Zum einen ist für diese Probe kein Signal des ^1H -Kerns der OH-Gruppen im Bereich >12 ppm zu erkennen und zum anderen verbreitert sich das Signal der ^1H -Kerne der O-CH₂-Gruppen bei einer chemischen Verschiebung von 4,0 bis 4,3 ppm. Eine Vergrößerung im Bildausschnitt in Abbildung 32 zeigt die Entwicklung der detektierten Signale in diesem Bereich mit steigender In(III)-Konzentration in der organischen **A¹H**-haltigen Phase. Die Konzentration von In(III) in der **A¹H**-haltigen Phase nimmt von oben herab zu. Bei geringen Beladungen (oberstes Spektrum) ist die charakteristische Peakaufspaltung dieser Molekülgruppe im ^1H -Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 4,1 ppm klar zu erkennen. Es ist zusätzlich bei tieferen Feldern im Bereich 4,15-4,25 ppm ein weiteres Signal ersichtlich. Die Intensität dieses Signals nimmt mit steigender In(III)-Konzentration in der organischen Phase zu. Die maximale Beladung beträgt bei den untersuchten Proben etwa 44 %. Für diese Probe ist zu erkennen, dass das Signal der Protonen der O-CH₂-Gruppen von ungebundenen **A¹H**-Molekülen eine geringfügig höhere Intensität als das hinzukommende Signal aufweist. Da die beiden Peaks sich in ihren chemischen Verschiebungen überlagern, ist es nicht möglich, die entsprechenden Protonen der jeweiligen Signale zu quantifizieren.

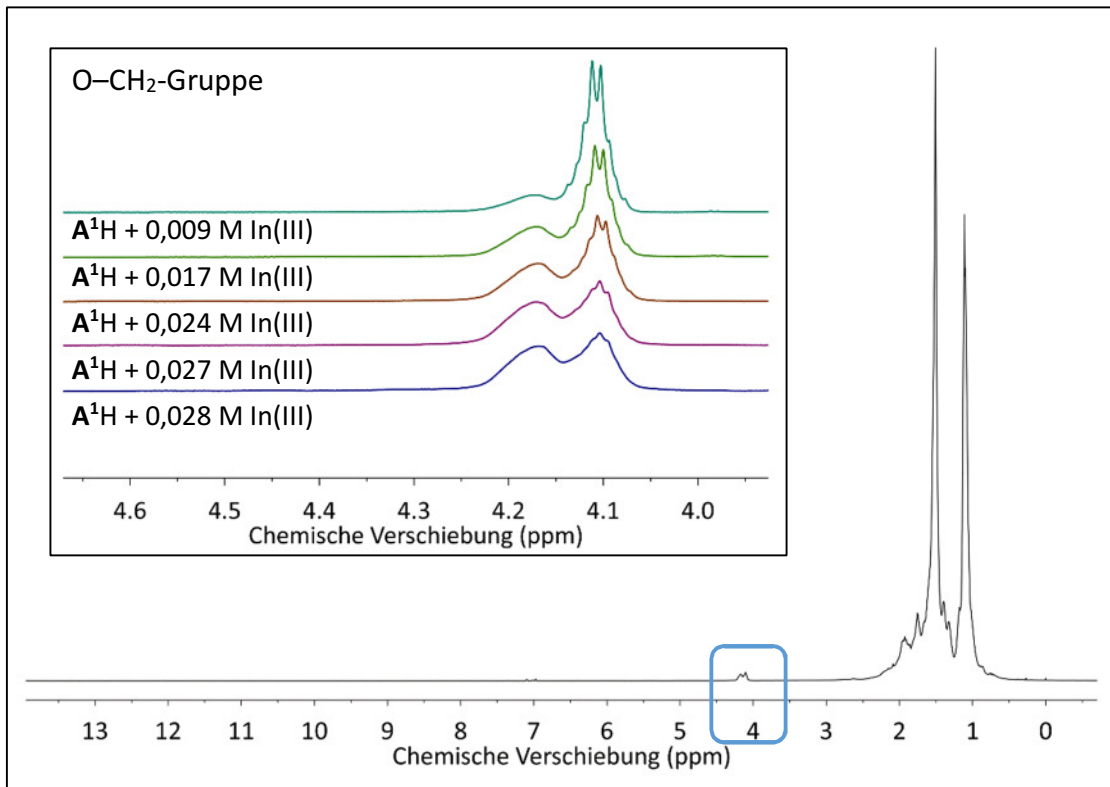


Abbildung 32: ¹H-Spektrum 0,2 M A¹H beladen mit In(III) etwa 44 % Beladung.
Vergrößerung des Bereichs 4,0-4,6 ppm, Beladung von oben herab zunehmend

Der zweite Effekt durch die stufenweise Beladung der organischen Phase mit In(III) ist, dass in den ¹H-Spektren das Signal des Protons der Hydroxylgruppe mit zunehmender Beladung von A¹H tieffeldverschoben wird. Außerdem ist eine Verbreiterung, eine Abnahme der Intensität und letztendlich das Verschwinden dieses Signals zu beobachten. Ab Beladungen von A¹H durch In(III) im Bereich zwischen 25-33 % ist das Signal dieser Protonen nicht mehr detektierbar. Für ¹H-Kerne von coextrahierten Wassermolekülen sind keine Signale detektiert worden.

Durch die Extraktion von In(III) durch A²H sind Veränderungen im ¹H NMR-Spektrum zu erkennen. In Abbildung 33 ist das ¹H-Spektrum einer mit In(III) hochbeladenen flüssigen Probe mit vollständiger Phasentrennung dargestellt.

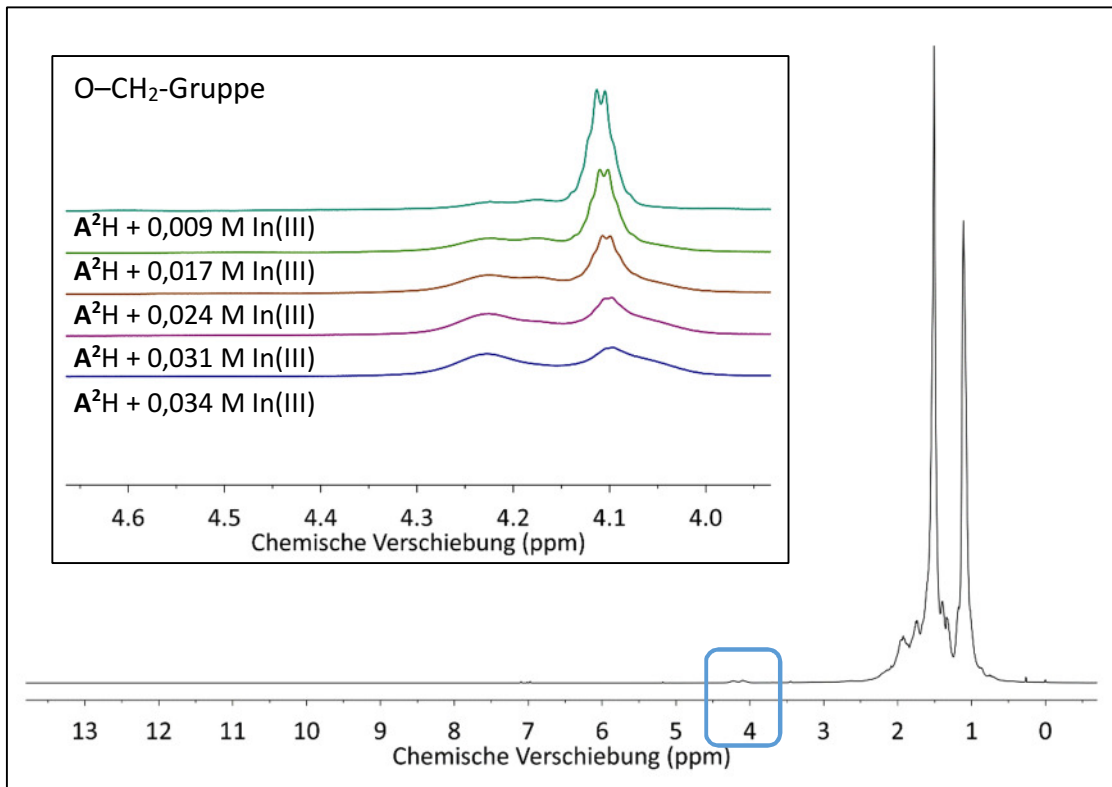


Abbildung 33: ^1H -Spektrum 0,2 M A^2H beladen mit In(III) etwa 50 % Beladung.
Vergrößerung des Bereichs 4,0-4,6 ppm, Beladung von oben herab zunehmend

Das Signal des Protons der Hydroxylgruppe kann nicht detektiert werden. Die Protonen der $\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppe liefern im Bereich 4,0-4,3 ppm nur sehr schwache Intensitäten. Aus diesem Grund ist dieser Bereich in Abbildung 33 im Bildausschnitt vergrößert dargestellt, wobei zusätzlich von oben herab die Beladung der organischen Phase zunimmt. Es ist zu erkennen, dass es sich um zwei Signale handelt. Die Intensität des ursprünglichen Signals nimmt ab und die charakteristische Signalstruktur (Duplett vom Duplett) ist nicht mehr nachweisbar. Das Signal bei tieferen Feldern nimmt mit der Konzentration an In(III) in der A^2H -Phase zu. Beide Signale liefern bei der höchsten Beladung (entspricht etwa 50 %) annähernd gleiche Intensitäten. Es können keine Signale detektiert werden, welche für eine Coextraktion von Wasser sprechen.

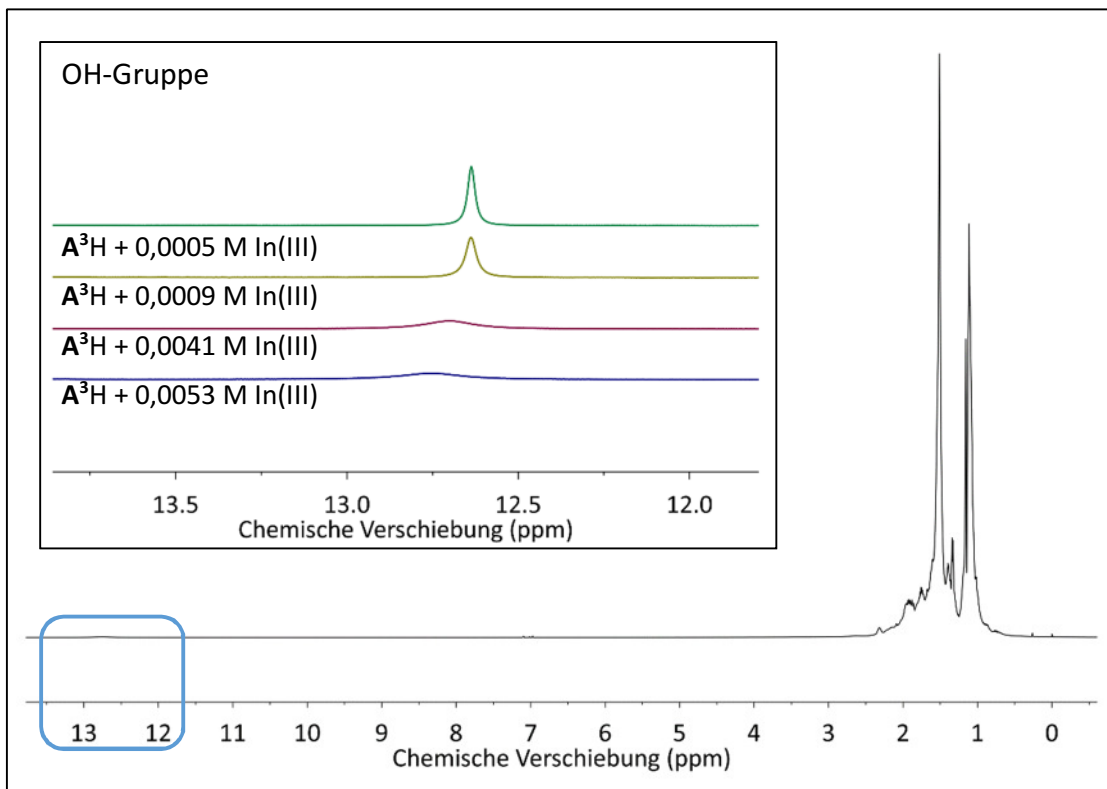


Abbildung 34: ^1H -Spektrum von 0,2 M A^3H beladen mit In(III) etwa 8 % Beladung.
Vergrößerung des Bereichs 12,0-13,5 ppm, Beladung von oben herab zunehmend

Das Spektrum der ^1H NMR-Untersuchungen der am höchsten mit In(III) beladenen A^3H -Phase ist in Abbildung 34 dargestellt. Es ist keine Änderung der chemischen Verschiebung im Bereich 0,8 bis 2,2 ppm mit Steigerung der Konzentration an In(III) in der organischen A^3H -Phase zu erkennen. Es kann lediglich eine geringe Intensitätsänderung detektiert werden. Für das Signal des Protons der OH-Gruppe ist im Bereich einer chemischen Verschiebung von 12,0-13,5 ppm eine Tieffeldverschiebung der Signallage, eine Verbreiterung des Signals sowie eine Abnahme in der Intensität im Bildausschnitt in Abbildung 34 zu erkennen. Mit steigender Beladung der organischen Phase wird das Signal breiter.

5.3.4 Diskussion der Ergebnisse der ^1H NMR-Spektroskopie

Aufgrund struktureller und elektronischer Veränderungen am Ligandmolekül können Komplexbildungsreaktionen sehr gut mittels ^1H NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die ^1H NMR-Spektren der unverdünnten Proben der sauren phosphororganischen Verbindungen stimmen sowohl in den chemischen Verschiebungen, als auch in den Integralverhältnissen mit Literaturdaten überein [124]. Die drei untersuchten

Extraktionsmittel unterscheiden sich in der Anzahl der Alkoxy substituenten, insbesondere der O-CH₂-Gruppen (zweimal in **A**¹H, nur einmal in **A**²H). In **A**³H fehlt diese Molekülgruppe, deshalb kann kein Signal detektiert werden. Ausgehend von den Spektren der unverdünnten Extraktionsmittel können Einflüsse des Lösungsmittels Kerosin sowie durch die Extraktion von In(III) auf die Signallage der Protonen verglichen werden.

Idealerweise werden in der NMR-Spektroskopie deuterierte Lösungsmittel verwendet, um eine Überlagerung der Protonensignale mit Solventsignalen weitest möglich zu unterbinden und den dynamischen Bereich des NMR-Spektroskopie (maximal ca. 1:1000) zwischen den Signalintensitäten möglichst gering zu halten. Alle verfügbaren deuterierten Lösungsmittel zeigen einen von Kerosin unterschiedlichen Einfluss auf die Signallagen der Extraktionsmittel, weshalb auch hier eine Veränderung der Komplexzusammensetzung wie im Kerosin nicht auszuschließen ist. Innerhalb dieser Dissertation wird gezeigt (vgl. 2.2.2), dass Lösungsmittel einen Einfluss auf die ausgebildeten Strukturen besitzen. Aus diesem Grund werden NMR-Spektren am Realsystem, also mit Kerosin als Lösungsmittel aufgenommen und messtechnisch bedingt notwendige Deuteronen (hier in Toluol-d₈), sowie das Referenzmolekül Tetramethylsilan (TMS) mittels eines Coaxialröhrchens in das NMR-Röhrchen eingebracht. Damit wird sichergestellt, dass nur Interaktionen der Komponenten des Realsystems Einfluss auf die Signale der Extraktionsmittel haben. Durch die Verwendung nicht-deuterierten Kerosins, bestehend aus langkettigen Kohlenwasserstoffverbindungen, als Lösungsmittel wird der Bereich der Methyl- und Methylengruppen im ¹H-Spektrum aller drei Extraktionsmittel überlagert. Für die Auswertung dieser Spektren sind demnach die Signale der Protonen der Hydroxyl- sowie O-CH₂-Gruppen von Bedeutung, da diese von den Kerosinbestandteilen nicht überlagerte Signale liefern. In Tabelle 14 werden die Signallagen der relevanten Molekülgruppen gegenübergestellt. Es ist ersichtlich, dass bei gleicher molarer Konzentration im Lösungsmittel die chemische Verschiebung für das Proton der Hydroxylgruppe bei allen drei Extraktionsmitteln nahezu gleich ist. Eine Aussage über die Säurestärke bzw. die Intensität der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Extraktionsmitteln lässt sich aus diesen Ergebnissen nicht treffen. Neben der Überlagerung der Signale der ¹H-Kerne bei chemischen Verschiebungen bis 2,5 ppm führt die Verdünnung der Extraktionsmittel

durch Kerosin zu Änderungen der Lage der chemischen Verschiebung der ^1H -Kerne der Hydroxyl- und O-CH_2 -Gruppen. Die Signale der Protonen der O-CH_2 -Gruppen werden bei tieferen Feldern detektiert, was für eine Abnahme der Elektronendichte an den jeweiligen Protonen spricht. Die Polarität der organischen Phase besitzt demnach entscheidenden Einfluss auf die Lage der Signale im ^1H -Spektrum. Dieser Einfluss konnte unter anderem von Dalai et al. [125] nachgewiesen werden, indem phosphororganische Extraktionsmittel mit diversen Alkoholen in Kontakt gebracht werden. Die jeweils reinen Molekülverbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie gern intramolekulare Wechselwirkungen eingehen. Durch die Mischung der jeweiligen Molekülsubstanzen kommt es zur Ausbildung neuer intermolekularer Wechselwirkungen, speziell Wasserstoffbrückenbindungen $\text{P=O}\cdots\text{H-O}$. Dabei treten die Phosphorsäure, speziell die P=O -Gruppe, als Lewis-Base und der Alkohol, genauer die OH -Gruppe, als Lewis-Säure auf. Am doppelgebundenen Sauerstoffatom bildet sich ein negativer Ladungsschwerpunkt, welcher Einfluss auf die elektronische Umgebung der in der Nähe befindlichen ^1H -Kerne besitzt. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Kettenlänge des Alkohols (Methanol bis 1-Octanol), das heißt abnehmender Polarität, bei gleicher molarer Konzentration des Extraktionsmittels die Signale der detektierten Protonen der Hydroxylgruppen im ^1H -Spektrum eine Tieffeldverschiebung erfahren. Dies wird durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen Methanol und Extraktionsmittel im Vergleich zu 1-Octanol und Extraktionsmittel erklärt. Mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels verhält sich die P=O -Doppelbindung tendenziell stärker wie eine Einfachbindung mit elektronegativem Ladungsschwerpunkt beim Sauerstoffatom [126]. Dies führt innerhalb der Molekülverbindung zu einer Abnahme der Elektronendichte am ^1H -Kern der Hydroxylgruppe.

Bei Betrachtung der Signallagen der unverdünnten Extraktionsmittel $\mathbf{A}^1\text{H}$, $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$ fällt auf, dass das Signal, welches dem Proton der OH -Gruppe zugeordnet ist, im Bereich von etwa 13,0 bis 12,5 ppm detektiert wird. Die Reihenfolge der Signallagen entspricht der genannten Abfolge der Extraktionsmittel. Dies bedeutet, dass die Elektronendichte am Proton von $\mathbf{A}^3\text{H}$ am größten ist. Das wiederum passt zu den in der Literatur dargestellten Erkenntnissen, wonach sich bei $\mathbf{A}^3\text{H}$ gegenüber $\mathbf{A}^1\text{H}$ und $\mathbf{A}^2\text{H}$ intensivere Wechselwirkungen ausbilden [110]. Dadurch kann die höhere Elektronendichte am

Proton von A^3H erklärt werden, wobei eine Verdünnung der Extraktionsmittel alleine nicht zu diesem Effekt führt.

In keiner der untersuchten Proben der Extraktionsuntersuchungen ist ein Protonensignal von Wasser zu erkennen. Dies zeigt, dass keine Coextraktion von Wasser stattgefunden hat und dass die Phasentrennung nach dem Zentrifugieren vollständig ist. Bei den mit In(III) beladenen Proben sind mit zunehmender Beladung Änderungen der Lage, Intensität und Breite der Signale der Hydroxylgruppen zu beobachten. Die Tieffeldverschiebung inklusive der Intensitätsabnahme und dem letztendlichen Verschwinden des Signals des Protons der Hydroxylgruppe kann für A^1H und A^2H durch die Abnahme der Anzahl der Wasserstoffbrücken zwischen den Extraktionsmittelmolekülen in der Lösung erklärt werden. Da die extraktive Wirkung von A^3H schwächer ist und dadurch nur geringe Beladungen von maximal 10 % bezogen auf die vorhandenen Monomere erzielt wurden, liegen in der organischen Phase noch unkomplexierte Extraktionsmittelmoleküle vor. Dies kann ein Grund dafür sein, weshalb dieses Signal nicht vollständig verschwunden ist. Die Abnahme der Intensität sowie Verbreiterung des Signals der OH-Gruppe von A^3H konnten beobachtet werden. Die Signale der Protonen der Hydroxylgruppe der einzelnen Extraktionsmittel sind im 1H -Spektrum sichtbar, da durch die Ausbildung der intermolekularen Wasserstoffbrücken der rasche Austausch der Protonen dieser Molekülgruppe untereinander verhindert wird. Durch die Extraktion von In(III) werden die Wasserstoffbrücken zumindest teilweise zerstört, da Protonen durch In(III)-Ionen ausgetauscht werden. Die Verbreiterung der Signale der Protonen der Hydroxylgruppen kann durch den, nach dem Aufbrechen der Wasserstoffbrücken, möglichen schnellen Austausch der Protonen zwischen einzelnen Extraktionsmittelmolekülen begründet werden. Das Signal dieser Protonen ist demnach ein Indiz für das Stattfinden des Kationenaustauschs. Da es bereits für A^1H und A^2H bei Beladungen von etwa 30 % bezogen auf die monomeren Spezies nicht mehr detektiert werden kann, eignet es sich nicht, um eine Quantifizierung einzelner Spezies durchzuführen oder Aussagen zur Komplexbildung zu treffen. Eine quantitative Aussage zur erreichten Extraktion ist nicht möglich. Mit steigender Beladung der organischen Phase verschwindet das Signal des Protons der Hydroxylgruppe, das entsprechende Ergebnis wurde ebenfalls von Sato beschrieben [50].

Den ^1H -Spektren ist zu entnehmen, dass die Signale der Protonen der $\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppen beeinflusst werden. Mit steigender Beladung der organischen Phase durch In(III) nimmt deren Intensität ab, wobei gleichzeitig bei tieferem Feld ein weiteres Signal im ^1H -Spektrum hinzukommt und sich kontinuierlich aufbaut. Dies bedeutet, dass diese Protonen entschirmt werden, da sich die Elektronendichte am ^1H -Kern verringert. Dies kann das Resultat einer elektronenziehenden Wirkung der polaren Kopfgruppe sein. Die Extraktion von In(III) führt zu einer zumindest teilweisen Aufspaltung der Dimere der Extraktionsmittel. Die beiden möglichen Bindungen können voneinander abweichende Effekte auf die elektronische Umgebung der untersuchten Kerne hervorrufen. Ausgehend von der Erkenntnis, dass die Wasserstoffbrücken verschwinden/sich abschwächen, wird die Anlagerung der Liganden als Monomer diskutiert. Die Ausbildung der kovalenten Bindung kann durch den Kationenaustausch zu einer Schwächung der $\text{P}-\text{O}-\text{In}$ -Bindung führen, da In(III) eine weniger starke elektronenziehende Wirkung im Vergleich zu Wasserstoff besitzt. Dies beeinflusst die elektronischen Wechselwirkungen der gesamten polaren Kopfgruppe. Durch die fehlende Wasserstoffbrücke ist das doppelgebundene Sauerstoffatom bestrebt Elektronen heranzuziehen. Die Doppelbindung kann sich wie eine Einfachbindung mit negativem Ladungsschwerpunkt am Sauerstoffatom verhalten [126]. Von dreifachsubstituierten phosphororganischen Verbindungen ist eine starke elektronenziehende Wirkung des Sauerstoffs der $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe bekannt [111]. Das Resultat beider Effekte kann eine elektronenziehende Wirkung auf die Substituenten sein, wodurch sich für die nächstgelegenen ^1H -Kerne, in diesem Fall, die der $\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppen der so gebundenen Liganden, eine geringere Elektronendichte ergibt, was zu einer Tieffeldverschiebung des entsprechenden Signals führt. Die Peaks der Signale der Protonen der $\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppen von ungebundenem sowie im Komplex gebundenem $\mathbf{A}^1\text{H}$ bzw. $\mathbf{A}^2\text{H}$ überlagern sich, weshalb eine Quantifizierung nicht möglich ist, da sowohl die Höhe der Intensität als auch die Breite für die Berechnung der Anzahl, der für das Signal verantwortlichen Protonen, nicht genau zu erfassen sind. Für $\mathbf{A}^1\text{H}$ zeigt sich, dass bei einer Beladung von etwa 44 % der Peak, welcher dem Signal der $\text{O}-\text{CH}_2$ -Gruppe des freien, ungebundenen $\mathbf{A}^1\text{H}$ zugeordnet werden kann, optisch geringfügig größer als der des gebundenen $\mathbf{A}^1\text{H}$ ist. Für $\mathbf{A}^2\text{H}$ werden Beladungen von etwa 50 % erreicht. Im dazugehörigen ^1H -Spektrum sind die

Intensitäten der Signale der Protonen der O–CH₂-Gruppe, welche dem gebundenen und freien A²H zugeordnet werden, annähernd gleich.

5.3.5 Vorversuche zur Bestimmung der Signallagen von A¹H in ³¹P NMR-Spektren

Analog zu den ¹H NMR-Untersuchungen wird für die unverdünnte Probe von A¹H ein ³¹P-Spektrum aufgenommen. Das entsprechende Spektrum von A¹H ist in Abbildung 35 dargestellt. Es sind drei Signale jeweils als Singulett zu erkennen. Das Hauptsignal befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von –3,3 ppm und wird der Hauptkomponente von A¹H, das heißt der Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure zugeordnet.

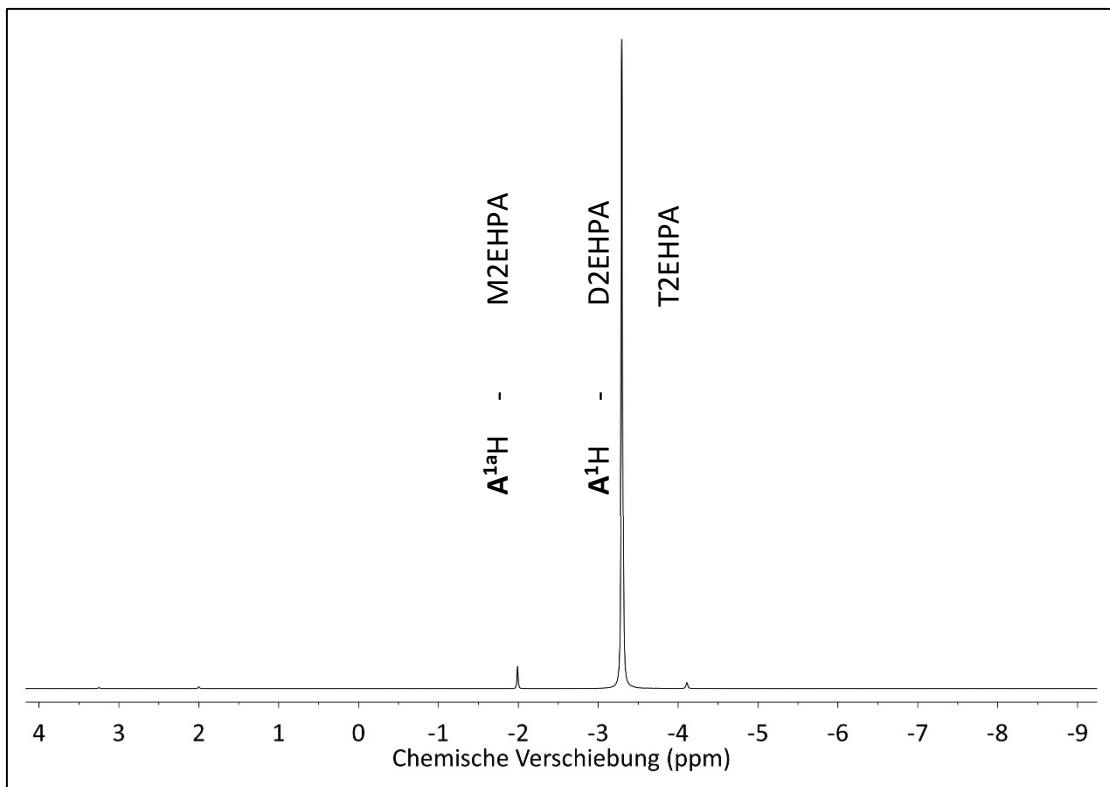


Abbildung 35: ³¹P-Spektrum von A¹H.

Da mit zunehmender Anzahl der Alkoxyreste das Phosphoratom eine Hochfeldverschiebung erfährt, handelt es sich bei dem Signal bei –2,0 ppm um die einfach substituierte Phosphorsäure, angegeben als Hauptverunreinigung A^{1a}H (Mono-(2-ethylhexyl)phosphorsäure). Diese ist nach Angabe des Sicherheitsdatenblatts zu 1,8 % enthalten [127]. Sowohl die Mono- als auch die Dialkylphosphorsäure enthalten jeweils ein Phosphoratom, wodurch sich Aussagen zu den relativen Konzentrationen der jeweiligen Spezies durch die Bildung der Flächenintegrale der beiden Signale treffen lassen. Dies bestätigt das Verhältnis von A¹H und A^{1a}H zueinander. Die dreifach

substituierte Phosphorsäure, vermutlich das Tri-(2-ethylhexyl)phosphat (T2EHPA) kann dem Signal bei $-4,1$ ppm zugeordnet werden. Die Abschirmung des ^{31}P -Kerns nimmt mit der Anzahl der Alkoxyreste zu. Dies lässt sich auch durch Beispiele, der Ethyl- und Phenylphosphate, aus der Literatur belegen, welche in Tabelle 15 dargestellt sind. Speziell bei der Phenylkette sinkt die chemische Verschiebung von $-4,3$ auf $-16,7$ ppm bei steigender Anzahl der Alkoxysubstituenten [128].

Tabelle 15: Chemische Verschiebung im ^{31}P NMR-Spektrum von Phosphaten in Abhängigkeit der Alkylrestanzahl und -länge. [128]

	R	Chemische Verschiebung		
		n = 1	n = 2	n = 3
$(\text{HO})_{3-n}\text{P}(\text{O})(\text{OR})_n$	C_2H_5	+ 2,3	- 0,9	- 0,4
	C_6H_5	- 4,3	- 11,4	- 16,7

Das Lösen von A^1H in Kerosin führt zu Änderungen der chemischen Verschiebungen der drei Signale im ^{31}P -Spektrum (siehe Abbildung 36). Es ist zu erkennen, dass mit Abnahme des A^1H -Gehalts in den untersuchten Proben die Signale tieffeldverschoben werden. Das Hauptsignal des Phosphoratoms von A^1H wird von $-3,3$ zu $-2,1$ ppm verschoben.

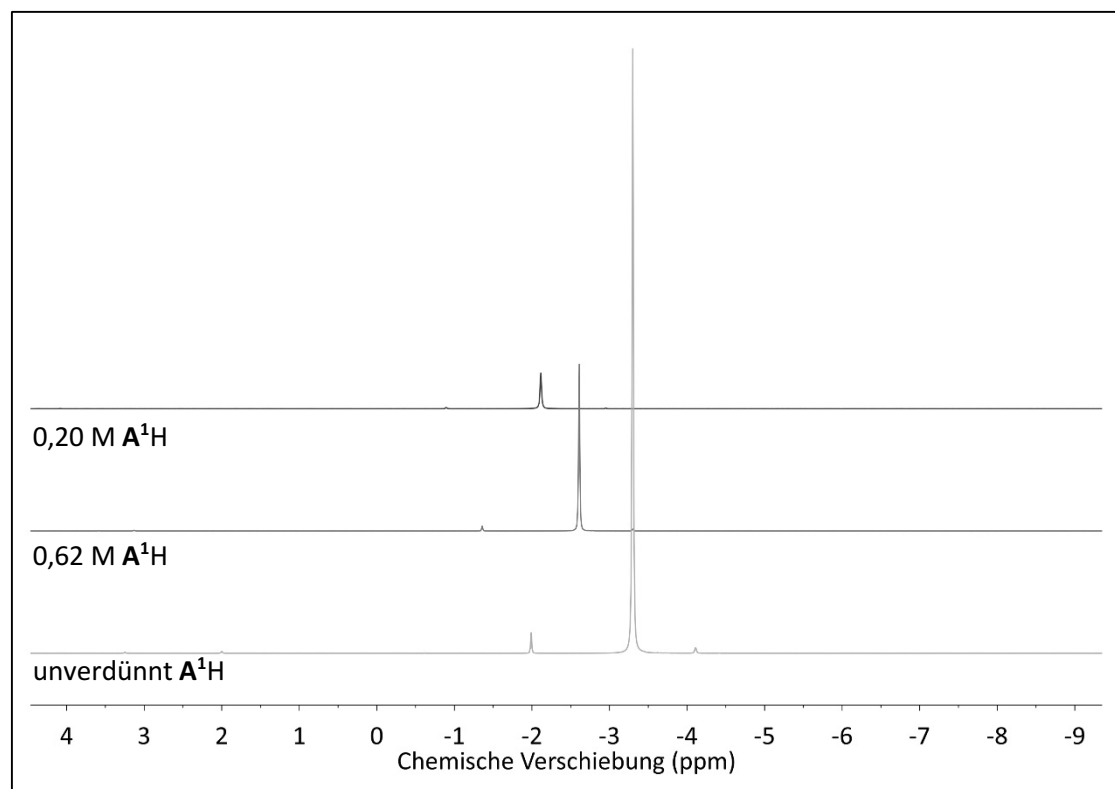


Abbildung 36: ^{31}P -Spektren von 0,2 M und 0,62 M A^1H gelöst in Kerosin sowie unverdünntem A^1H .

Zusätzlich ist ersichtlich, dass die Intensitäten der einzelnen Signale mit zunehmender Verdünnung abnehmen. Bei den Peaks handelt es sich immer um Singulettts. Alle drei Signale sind auch nach der Verdünnung durch Kerosin detektierbar. Die Tieffeldverschiebung kann durch die Änderung der Elektronendichte am ^{31}P -Kern erklärt werden. Durch Erhöhung des Kerosinanteils für die organische Phase steigt der unpolare Charakter. Dies führt zu einer Verstärkung der intermolekularen Wasserstoffbrücken. Diese intensivere Wechselwirkung führt dazu, dass sich die Elektronendichte am Phosphoratom ändert, in diesem Fall abnimmt und die Signale tieffeldverschoben werden.

Die Vorversuche zur Aufnahme von ^{31}P -Spektren zeigen Veränderungen der chemischen Verschiebung in Abhängigkeit von der Konzentration von A^1H sowie Kerosin. Diese sind für alle relevanten Signale zu erkennen. Es scheint durch die Verdünnung mit Kerosin keine signifikante Änderung der Spezies stattzufinden, da die Anzahl sowie Peakausprägung der detektierten Signale identisch ist. Da im Kerosin keine Phosphorverbindungen enthalten sind, kommt es zu keiner Überlagerung von Signalen. Die detektierten Signale werden jeweils nur von den Extraktionsmitteln bzw. den damit gebildeten Komplexen hervorgerufen.

5.3.6 ^{31}P NMR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen

Die ^{31}P -Spektren der äquimolaren unbeladenen organischen Phasen von 0,2 M A^1H , A^2H oder A^3H gelöst in Kerosin sind in Abbildung 37 gegenübergestellt. Die Signale der jeweiligen Hauptkomponenten sind für alle drei untersuchten Proben deutlich zu erkennen. Das Spektrum der in Kerosin verdünnten A^2H -Probe weist ein Hauptsignal bei einer chemischen Verschiebung von 30,5 ppm auf. Da die Substanz ein technisches Produkt ist und keiner Reinigung unterzogen wurde, sind weitere Signale bei 30,1, 29,2 und -3,0 ppm zu erkennen. Letzteres kann ein geringer Anteil einer organischen Phosphorsäure, wie beispielsweise A^1H , sein. Die Anteile dieser drei Fraktionen sind äußerst gering und können demnach vernachlässigt werden.

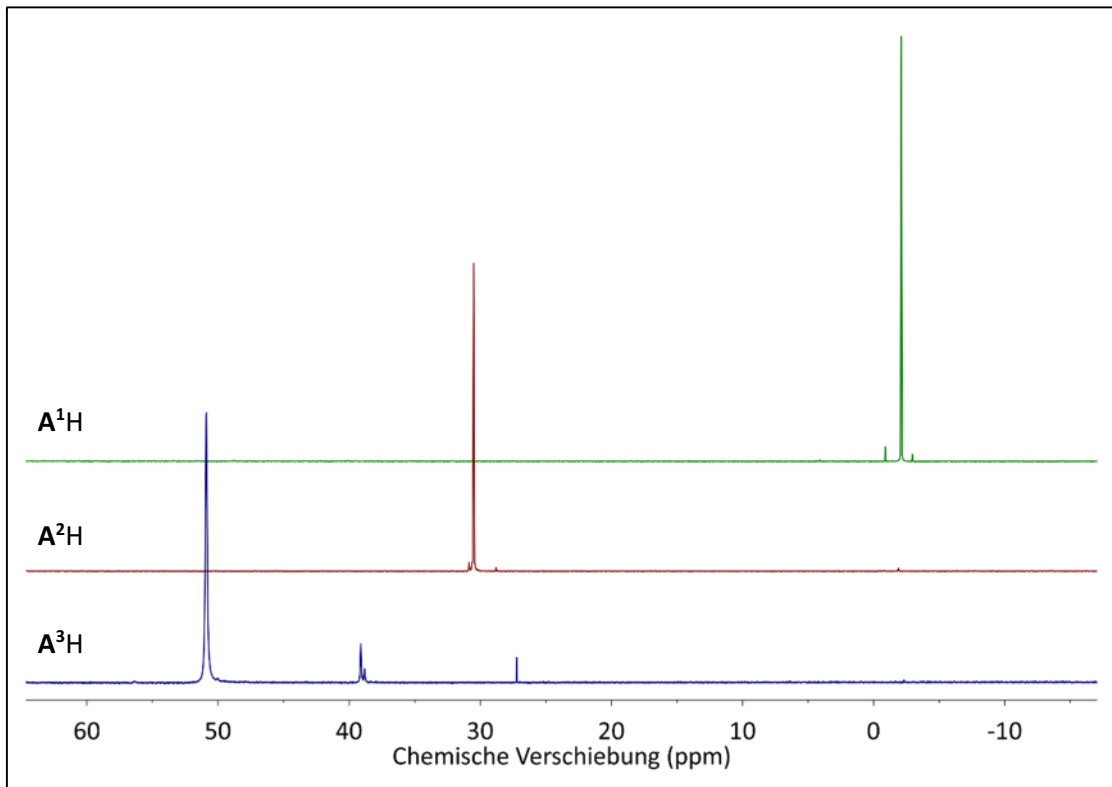


Abbildung 37: ^{31}P -Spektren von 0,2 M A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin.

Für die Probe von A^3H sind neben dem Hauptsignal zusätzlich noch zwei weitere Signale detektiert worden. Diese können im Bereich von 38 bis 40 ppm der enthaltenen Komponente TOPO zugeordnet werden. Da TOPO ein Gemisch diverser Isomere ist, können mehrere Signale detektiert werden. Die verschiedenen Molekülstrukturen können zu Änderungen der elektronischen Umgebung des ^{31}P -Kerns führen und somit zu geringfügig abweichenden Signalen. Das weitere zusätzliche Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa 27 ppm, kann der Verunreinigung der enthaltenen Phosphonsäure aus dem Herstellungsprozess zugeordnet werden.

Für die drei Extraktionsmittel ist auffällig, dass mit abnehmender Anzahl der Alkoxy substituenten $\text{A}^1\text{H} > \text{A}^2\text{H} > \text{A}^3\text{H}$ die Signale des ^{31}P -Kerns eine Tieffeldverschiebung erfahren, da sich die Elektronendichte am ^{31}P -Kern verringert. In Tabelle 16 sind die im ^{31}P NMR detektierten Signale aufgelistet.

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Signallagen im ^{31}P NMR-Spektrum der relevanten Phosphorverbindungen bei gleicher molarer Konzentration von A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin.

	Chemische Verschiebung in ppm		
	A^1H	A^2H	A^3H
Hauptkomponente	-3	30	51
TOPO	nicht vorhanden	nicht vorhanden	38-40

5.3.7 ^{31}P NMR-Spektren der in Kerosin gelösten sauren phosphororganischen Verbindungen in Gegenwart von In(III)

Das Spektrum einer hochbeladenen A^1H -Probe (etwa 44 % Beladung) ist in Abbildung 38 dargestellt. Das Signal der Hauptkomponente von A^1H liegt bei einer chemischen Verschiebung von $-1,5$ ppm. Dies entspricht einer weiteren Tieffeldverschiebung von $0,6$ ppm mit Abnahme der Konzentration der ungebundenen Spezies von A^1H . Das Signal der Spezies von A^{1a}H ist im Spektrum nicht detektiert. Im Bereich kleiner -2 ppm sind zahlreiche Signale zu erkennen. Das intensivste Signal befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von $-5,5$ ppm und bildet ein Singulett.

Eine Übersicht zur Entwicklung der chemischen Verschiebungen der phosphorhaltigen Spezies im ^{31}P NMR-Spektrum ist im Bildausschnitt in Abbildung 38 dargestellt. Die In(III)-Konzentration in den untersuchten organischen Phasen nimmt von oben herab zu. Die Betrachtung der Signale der unbeladenen A^1H -Phase zeigt, dass alle drei Signale eine Tieffeldverschiebung erfahren und die Intensitäten von A^1H und A^{1a}H mit steigender In(III)-Extraktion abnehmen. Letzteres kann bereits bei geringen Beladungen nicht mehr detektiert werden. Die Intensität des Signals des Trialkylphosphats erscheint konstant. Eine Vielzahl an Peaks ist im Bereich der chemischen Verschiebung von $-4,5$ bis $-6,0$ ppm zu erkennen. Diese Signale werden erst nach der Extraktion von In(III) detektiert. Dabei fällt auf, dass der Peak ein Singulett bei $-5,5$ ppm kontinuierlich an Intensität zunimmt und keinerlei chemische Verschiebung erfährt. Das Signal, welches bei geringer In(III)-Konzentration in der organischen Phase bei $-4,9$ ppm detektiert wird, erfährt mit zunehmender Extraktion von In(III) eine geringe Tieffeldverschiebung.

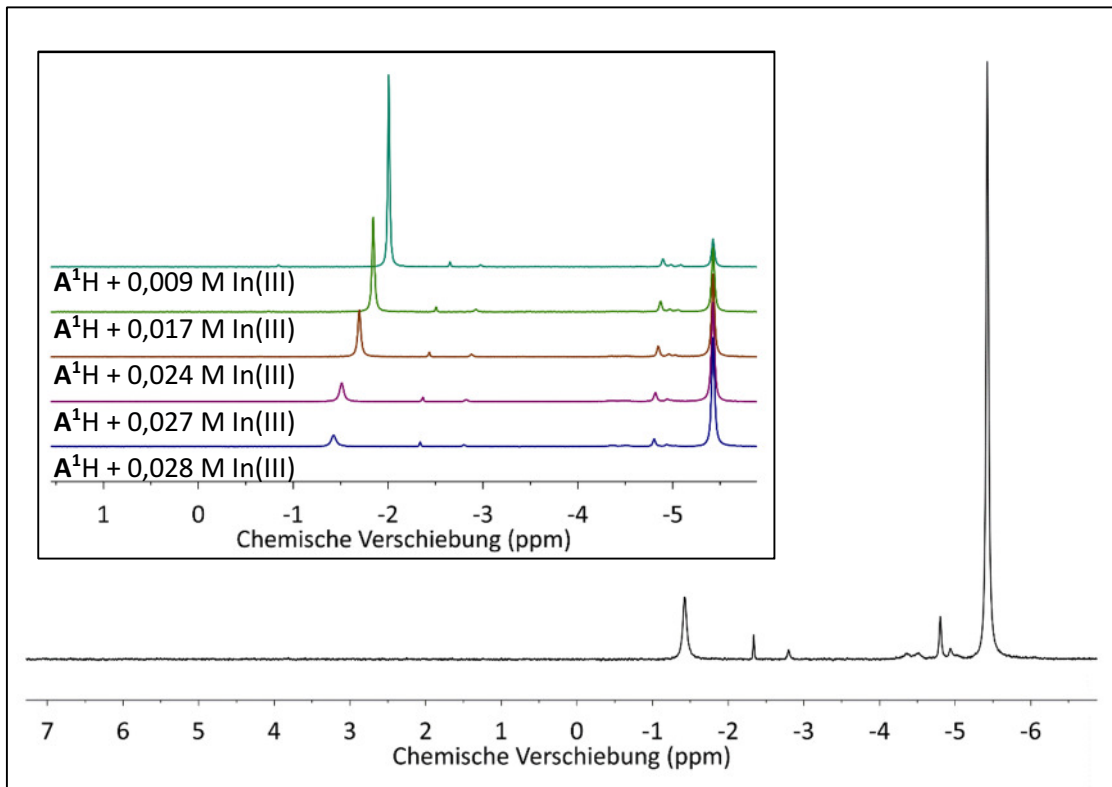


Abbildung 38: ^{31}P -Spektrum 0,2 M A^1H beladen mit In(III) etwa 44 % Beladung.
Vergrößerung des Bereichs -5 bis 1 ppm, Beladung von oben herab zunehmend

Die Beladung der organischen Phase, bestehend aus 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin, mit In(III) führt zu signifikanten Änderungen im ^{31}P -Spektrum. Ein Spektrum einer solchen Probe mit einer In(III) -Beladung von etwa 50 % bezogen auf die monomere Spezies von A^2H ist in Abbildung 39 dargestellt. Auffällig ist, dass für die gleiche Anzahl an Scans die Qualität gegenüber dem Spektrum der Ausgangsprobe deutlich geringer ist, was sich in einem schlechterem Signal- zu Rauschverhältnis zeigt. Das Signal der unbeladenen A^2H -Spezies wird mit steigender Konzentration von In(III) in der organischen Phase tieffeldverschoben und bildet ein scharfes Singulett bei etwa 31 ppm. Im Bereich einer chemischen Verschiebung von 23 bis 28 ppm ist eine Vielzahl an Signalen zu erkennen, welche sich gegenseitig überlagern und dadurch nicht eindeutig zuordenbar sind. Im ersten Bildausschnitt ist die stufenweise Beladung der organischen A^2H -haltigen Phase durch In(III) ersichtlich. Es ist zu erkennen, dass bei geringen Beladungen drei Signale hinzukommen. Mit weiterer Erhöhung der Konzentration von In(III) in A^2H bildet sich zunehmend ein Signal, welches sich über den Bereich der chemischen Verschiebung von etwa 23 bis 28 ppm erstreckt, aus. Die Breite spricht für die Bildung polymerer Spezies, wodurch die gebildete Komplexstruktur variiert und sich die elektronischen Umgebungen jedes Phosphoratoms verschieden ausbilden und geringfügig

unterscheiden. Für das Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa 3 ppm kann eine Entwicklung ähnlich dem bei A^1H beobachtet werden. Bei etwas höherem Feld kann ein schwaches, breites Signal detektiert werden.

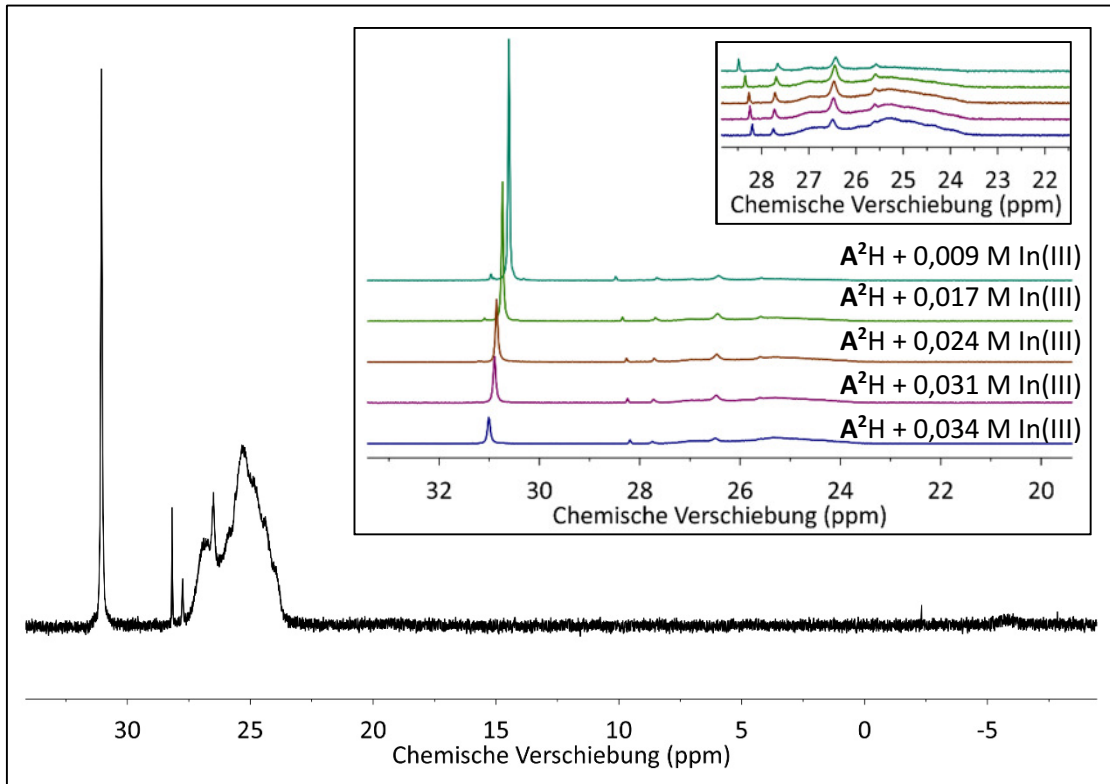


Abbildung 39: ^{31}P -Spektrum von 0,2 M A^2H mit In(III) etwa 50 % Beladung.
Vergrößerung des Bereichs 20 bis 32 ppm sowie 22 bis 28 ppm,
Beladung von oben herab zunehmend

Durch die In(III)-Extraktion kommt es in den ^{31}P -Spektren von A^3H einerseits zur Verschiebungen der ursprünglich vorhandenen Signale, als auch zur Detektion neuer Signale. Das Spektrum einer mit In(III) beladenen A^3H -haltigen Phase ist in Abbildung 40 dargestellt. Die Signale der ^{31}P -Kerne von ungebundenem A^3H sowie der Trialkylphosphinoxide (A^{3b}) sind weiterhin eindeutig zu erkennen. Die Peaks der Verunreinigung der Trialkylphosphinoxide (A^{3b}) erfahren eine geringe Hochfeldverschiebung, wobei deren Intensität sich mit steigender Konzentration von In(III) in der organischen Phase nicht signifikant ändert. Dies wird im Bildausschnitt ersichtlich. Das Hauptsignal der Phosphinsäure wird minimal tieffeldverschoben. Im Bereich einer chemischen Verschiebung von etwa 42-48 ppm sind zahlreiche neue Signale zu erkennen. Diese zeigen höhere Intensitäten, wenn die Beladung der organischen A^3H -haltigen Phase durch In(III) zunimmt und zeichnen sich durch relativ breite Peaks aus. Aufgrund der geringen erzielten Beladung der organischen Phase von

A^{3H} , bei Versuchen ohne die Bildung einer dritten Phase, sind die Intensitäten der In(III)-haltigen Spezies gegenüber denen der ungebundenen Phosphinsäure sehr schwach. Das Signal bei etwa 25 ppm kann nicht mehr eindeutig detektiert werden. Die Betrachtung der Verhältnisse der Intensitäten der ungebundenen A^{3H} -Spezies zu denen von A^{3b} in Abhängigkeit der Beladung der organischen Phase mit In(III) zeigt, dass sich dieses Verhältnis von unbeladen 11:1 auf mit In(III) beladen etwa 9:1 reduziert. Der Anteil an ungebundener Phosphinsäure A^{3H} nimmt ab.

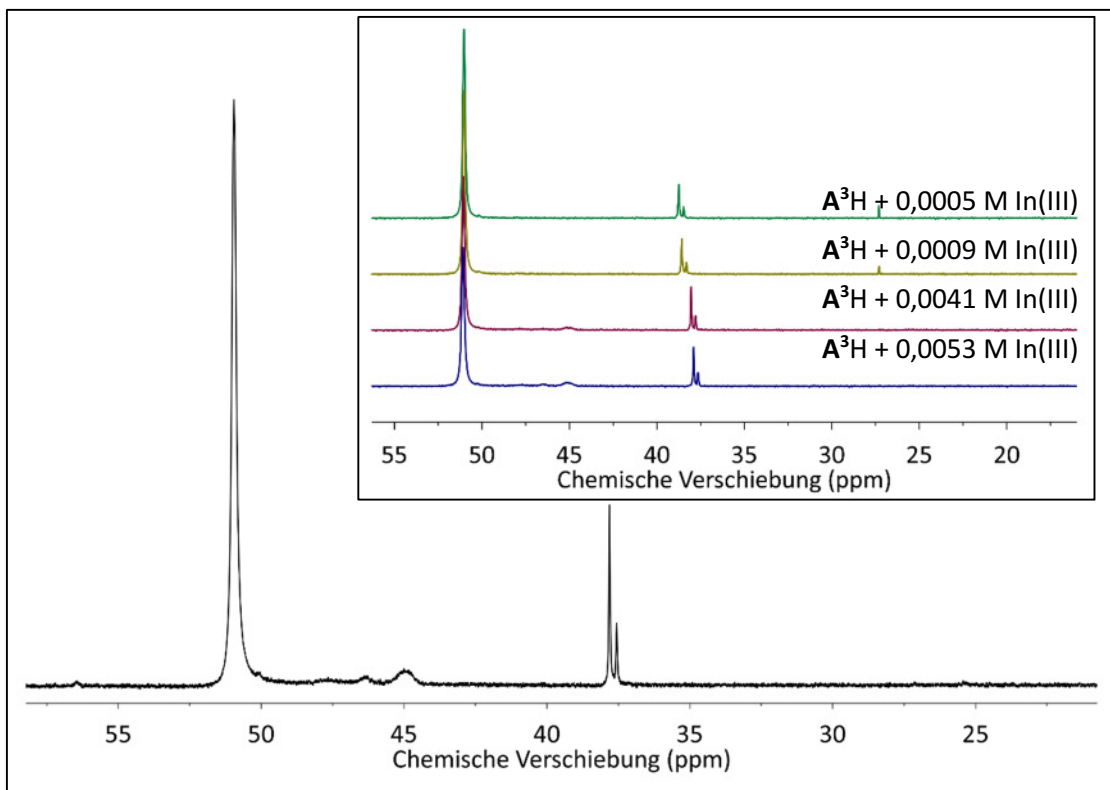


Abbildung 40: ^{31}P -Spektrum von 0,2 M A^{3H} mit In(III) etwa 10 % Beladung.
Vergrößerung des Bereichs 20 bis 55 ppm, Beladung von oben herab zunehmend

5.3.8 Diskussion der Ergebnisse der ^{31}P NMR-Spektroskopie

Es werden die unverdünnte sowie zwei in Kerosin gelöste Proben unterschiedlicher Konzentration von A^{1H} hinsichtlich der elektronischen Umgebung am ^{31}P -Kern untersucht. Ziel war es, die Signale zuzuordnen und den Einfluss des Kerosins zu bestimmen. Die im Analysenzertifikat angegebenen Bestandteile von A^{1H} können durch die bei der ^{31}P NMR-spektroskopischen Untersuchung detektierten Signale zugeordnet werden. Die Verdünnung von A^{1H} durch Kerosin führt zu Änderungen der Polarität der organischen Phase, wodurch Änderungen der elektronischen Umgebung der

Phosphorkerne resultieren. Der Einfluss wird durch die Tieffeldverschiebung der Signale verdeutlicht, da es auf Grund der stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen bei den verdünnten organischen Lösungen zur Reduzierung der Elektronendichte am Phosphorkern kommt. Die entsprechenden Ergebnisse sind auf den Vergleich von unverdünntem und verdünntem A^2H übertragbar. Für A^3H konnte bei Untersuchung der unverdünnten Probe für die Hauptspezies ein Duplett detektiert werden. Dies kann für das Vorhandensein der monomeren und dimeren Spezies sprechen. Die Verdünnung der Probe in Kerosin hat zur Folge, dass nur noch ein Signal detektiert wird, welches der dimeren Spezies zugeordnet wird. Das für A^3H im unverdünnten Zustand die vermutlich monomere Spezies detektiert wird, ist ein weiterer Beleg für die schwächere Neigung zur Dimerisierung im Vergleich zu den Extraktionsmitteln A^1H und A^2H .

Da die jeweiligen Extraktionsmittelmoleküle nur ein Phosphoratom beinhalten, repräsentiert in den ^{31}P NMR-spektroskopischen Untersuchungen jedes ersichtliche Signal eine bestimmte elektronische Umgebung am Phosphorkern. Dies ist besonders relevant bei der Untersuchung phosphororganischer Extraktionsmittel, welche mit diamagnetischen Metallzentren, wie Zn(II) oder In(III), Komplexe bilden. Es ist möglich, dass Komplexbildungsverhalten zu untersuchen und Rückschlüsse auf beispielsweise die beteiligten phosphorhaltigen Spezies zu ziehen. Dies ist ein Vorteil gegenüber Untersuchungen zur Bildung Co(II)-haltiger Spezies, welche auf Grund ihres paramagnetischen Verhaltens im ^{31}P -Spektrum keine Signale liefern [117]. Die ^{31}P NMR-spektroskopische Untersuchung der organischen Phase ergibt für das System In(III)/ A^1H /Kerosin sehr eindeutige Peaks. Mit steigender Beladung nimmt der Anteil an freiem, ungebundenem A^1H ab und der Anteil eines neuen, zusätzlichen Signals bei einer geringeren chemischen Verschiebung von $-5,5$ ppm zu. Da dieses Signal nur detektiert wird, wenn In(III) in die organische Phase extrahiert wird, ist davon auszugehen, dass die entsprechenden ^{31}P -Kerne an den gebildeten Komplexen beteiligt sind. Außerdem baut sich das Signal kontinuierlich mit steigender In(III)-Konzentration in der organischen Phase auf, was verdeutlicht, dass die dafür verantwortlichen ^{31}P -Kerne die gleiche elektronische Umgebung aufweisen. Es scheint sich ein einheitlicher In(III)-Komplex zu bilden. Im Bereich zwischen dem Signal der ungebundenen A^1H -Spezies und dem sich mit steigender In(III)-Konzentration aufbauendem treten weitere einzelne Signale auf. Diese sind im Vergleich zu den benannten Peaks nur von geringer Intensität. Die eindeutige

Zuordnung einer Spezies ist allein auf Grundlage dieser Spektren nicht möglich. Die maximal erzielte Beladung beträgt 44 % bezogen auf die monomere Struktur von $\mathbf{A}^1\text{H}$. Die Intensität des Signals der ungebundenen $\mathbf{A}^1\text{H}$ -Spezies ist deutlich geringer als die, der sich bildenden In(III) -Spezies. Dies kann ein Hinweis dafür sein, dass der größte Teil der $\mathbf{A}^1\text{H}$ -Moleküle an der Komplexbildung beteiligt sind. Auf Grund dessen und der zu erwartenden Ladungsneutralität der entstehenden Komplexe ist die Bildung von $\text{In}(\mathbf{A}^1)_3(\mathbf{A}^1\text{H})_3$ wahrscheinlich. Die Entwicklung des Signals für den In(III) -Komplex ist interessant, da es keine Verschiebung oder Ausbildung einer Schulter zeigt. Die elektronische Umgebung der für dieses Signal verantwortlichen ^{31}P -Kerne ist demnach gleich. Die Ausbildung der Bindung $\text{P}-\text{O}-\text{In}$ hat eine Erhöhung der Elektronendichte für den Phosphorkern zur Folge, was sich in der Hochfeldverschiebung erkennen lässt. Die Bildung der dativen Bindung $\text{P}=\text{O}\cdots\text{In(III)}$ resultiert gegenüber der zuvor vorhandenen Wasserstoffbrücke in einer Schwächung der $\text{P}=\text{O}$ -Bindung. Der Sauerstoff zieht demnach weniger stark die Elektronen des Phosphors an, wodurch sich eine Steigerung der Elektronendichte am Phosphorkern ergibt. Für die untersuchten Proben scheinen beide Bindungseffekte eine vergleichbare Wirkung zu besitzen.

Die Beladung von $\mathbf{A}^2\text{H}$ mit In(III) zeigt im ^{31}P NMR-Spektrum im Vergleich zu $\mathbf{A}^1\text{H}$ beladen mit In(III) ein anderes Bild. Es gibt zahlreiche Signale bei 27,7, 26,5 und 25,6 ppm, welche eine deutliche Intensität aufweisen. Außerdem sind im Spektrum mit steigender Beladung durch In(III) sehr breite Signale zu erkennen. Dies spricht dafür, dass die gebildeten Komplexe nicht nur eine Hauptspezies ausbilden, sondern diverse komplexe Strukturen entstehen. Die breiten Signale lassen sich beispielsweise durch die Polymerisierung oder die Bildung von Oligomeren erklären, da die ^{31}P -Kerne abweichende elektronische Umgebungen besitzen können. Gleich zum Verhalten der beladenen $\mathbf{A}^1\text{H}$ -haltigen Phase ist die Erhöhung der Elektronendichte der ^{31}P -Kerne. Eine Zuordnung oder Diskussion eines bestimmten Komplexes ist nicht möglich. Untersuchungen von Quinn [61] zur Extraktion von Y(III) durch $\mathbf{A}^2\text{H}$ zeigen ^{31}P NMR-spektroskopische Untersuchungen mit einer Beladung der verwendeten organischen Phase (1,0 M $\mathbf{A}^2\text{H}$ gelöst in n-Hexan) von 19 %. Im ^{31}P NMR-Spektrum ist eine Hochfeldverschiebung nach der Extraktion des Metallions zu erkennen. Außerdem weisen auch diese Spektren nach der Extraktion bereits breite Signale auf. Dies stimmt mit den Beobachtungen der eigenen Untersuchungen überein.

Die erzielte Beladung der A^3H -haltigen organischen Phase mit $In(III)$ betrug lediglich 10 % bezogen auf die monomere Spezies. Die Signale sind aus diesem Grund relativ schwach und zusätzlich breit. Den ^{31}P -Spektren ist zu entnehmen, dass die gebildeten Spezies, analog zu den mit den Extraktionsmitteln A^1H und A^2H gebildeten Komplexen, eine höhere Elektronendichte am Phosphorkern aufweisen und somit bei höheren Feldern detektiert werden. Eine Aussage zur exakten Spezies ist auch in diesem Fall nicht möglich. Die Extraktion von $Y(III)$ durch A^3H gelöst in n-Hexan wird durch Quinn [61] durchgeführt. Die Ergebnisse der ^{31}P NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind vergleichbar mit denen dieser Dissertation. Es wird ebenfalls nur eine Beladung von 10 % bezogen auf die monomere Spezies von A^3H erzielt, die gebildeten Spezies weisen am Phosphorkern eine höhere Elektronendichte auf und liefern bei vergleichbarer chemischer Verschiebung breite Signale. Es können weitere Informationen aus den ^{31}P -Spektren der mit $In(III)$ beladenen A^3H -haltigen Phase erhalten werden. Die gleichbleibende Intensität der Signale der ^{31}P -Kerne der Trialkylphosphinoxide in Abhängigkeit der Beladung der organischen Phase mit $In(III)$ ist ein Indiz dafür, dass diese Molekülverbindungen nicht an der Komplexbildung beteiligt sind. Dies wird durch Untersuchungen von Carson et al. [117] zur Extraktion von $Co(II)$ und $Zn(II)$ durch A^3H bestätigt. Die Forscher zeigen, dass TOPO erst als Neutralligand in den gebildeten Komplexen nachgewiesen werden kann, wenn keine ungebundene Phosphinsäure mehr in der organischen Phase vorhanden ist [117]. Aufgrund der geringen erzielten Beladung (max. 10 % bezogen auf Phosphinsäure-Monomere (A^3H)), und dem deutlichen Signal der Hauptkomponente im ^{31}P -Spektrum ist davon auszugehen, dass bei den untersuchten Proben noch ein hoher Anteil ungebundener Phosphinsäurespezies vorhanden ist. Die geringfügige Änderung der chemischen Verschiebung der Signale der Trialkylphosphinoxide ist demnach ein Resultat der Änderung der Polarität der organischen Phase, wodurch sich die elektronische Umgebung des Phosphors unwesentlich ändert. Den gleichen Effekt konnte auch Quinn bei seinen Ergebnissen für die Trialkylphosphinoxide beobachten [61].

5.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Für die A^3H -haltigen Proben ist die unvollständige Phasentrennung reproduzierbar ab einer Beladung von 10 % bezogen auf die monomere Spezies von A^3H zu beobachten. Innerhalb der Untersuchungen zur Beladung von A^3H durch $In(III)$ konnte eine ausreichende Menge der dritten Phase isoliert werden. Die überstehende flüssige organische Phase wurde mittels einer Pipette abgezogen und die gelartige Phase mit einem Spatel in einen separaten Tube überführt. Die erhaltenen Proben werden fünf Tage im Trockenschrank getrocknet, infolgedessen weisen einige Proben eine pulverartige und die weiteren eine wachsartige Konsistenz auf. Die getrockneten Proben werden rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Dafür wird auf einen Objektträger ein Silberleitlack aufgetragen. Die Proben werden mit einem Spatel aus dem Tube entnommen und gravitativ beschleunigt auf den Objektträger überführt. Für die Untersuchung wird ein Rasterelektronenmikroskop (REM) Zeiss EVO 50 mit einer Wolframkathode verwendet. Das Verhältnis von Indium zu Phosphor wird durch energiedispersive Röntgenspektroskopie ermittelt. Beim Einschleusen der Proben und Ziehen des Vakuums war ersichtlich, dass durch die Trocknung das Lösungsmittel nicht vollständig entfernt wurde.³

5.4.1 REM-Aufnahmen und EDX-Analyse der gebildeten 3ten Phase von A^3H in Gegenwart von $In(III)$

Die REM-Aufnahmen einer festen, pulverartigen Probe von A^3H beladen mit $In(III)$ sind in Abbildung 41 ersichtlich. Es ist zu erkennen, dass sich die Probe aus zahlreichen einzelnen Partikeln zusammensetzt. Eine koordinierte bzw. übergeordnete Struktur ist nicht nachweisbar. Die variierende Helligkeit im Bild ist durch die deutlichen Unterschiede in der Tiefe sowie durch Aufladungen der Probe zu erklären. Die Analyse der Zusammensetzung durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie ergibt ein Verhältnis von Indium:Phosphor von 25:75 at%. Das bedeutet, dass sich ein Verhältnis von $In(III)$ zu A^3H von 1:3 ergibt. Ein entsprechendes Spektrum der Analyse ist im Anhang aufgeführt.

³ Die REM-Untersuchungen wurden in Kooperation mit Dr. Paul Chekhonin am Institut der Ressourcenökologie des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf e.V. durchgeführt.

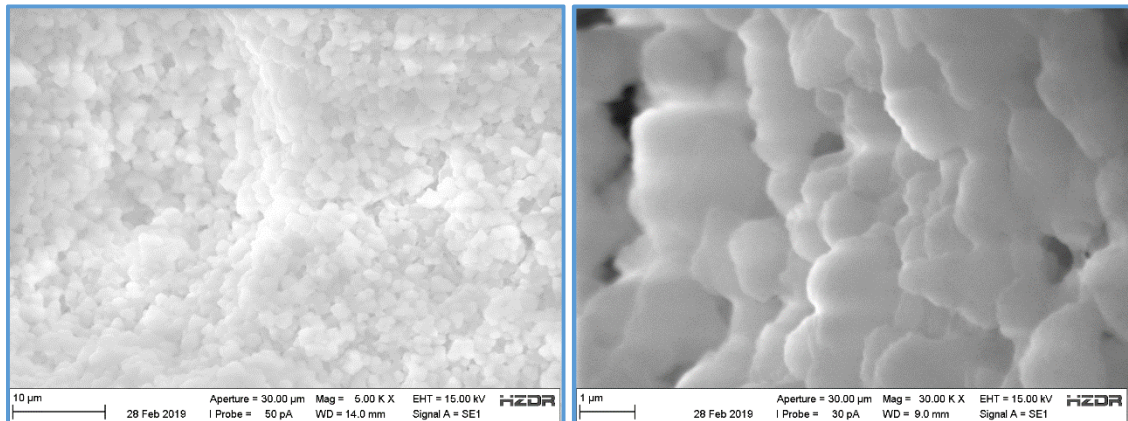


Abbildung 41: REM-Aufnahme A^3H beladen mit $In(III)$, feste pulverartige Konsistenz.

5.4.2 Diskussion der Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie

Für alle drei Extraktionsmittel A^1H , A^2H und A^3H kann bei den Solventextraktionsuntersuchungen die Bildung einer dritten Phase beobachtet werden. Für die A^1H -haltigen Proben wird die unvollständige Phasentrennung bei Versuchen mit hohen Ausgangskonzentration von $In(III)$ ($\geq 5 \text{ g/L } In(III)$) in der wässrigen Phase erfasst. Der gleiche Effekt kann auch für A^2H beobachtet werden. Für dieses Extraktionsmittel ist auch bei Verwendung der Methode mit variablem Phasenverhältnis bei der Probe mit der höchsten Beladung ein Schleier nahe der Phasengrenze zu erkennen. Für A^3H setzt der Effekt der unvollständigen Phasentrennung bei einer Beladung durch $In(III)$ von 10 % der monomeren Spezies ein. Die REM-Aufnahmen der separierten und getrockneten dritten Phase von A^3H beladen mit $In(III)$ lassen auf keine übergeordnete Struktur schließen. Es sind einzelne Partikel ersichtlich, welche in Form und Größe vergleichbar sind. Auf Grund des verwendeten Überkopfschüttlers für die Durchmischung während der Extraktion kann keine Aussage getroffen werden, ob die sich gebildeten Partikel ihre stabile Größe erreicht haben oder ob die Struktur durch den mechanischen Einfluss verändert wird. Bei Untersuchung weiterer Proben sind vergleichbare Ergebnisse erzielt worden.

Die Darstellungen sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Ooi et al. [114], welche koordinierte Polymere durch die Extraktion der trivalenten Kationen $Al(III)$, $Ce(III)$ und $Fe(III)$ durch A^1H hergestellt haben, siehe Abbildung 42.

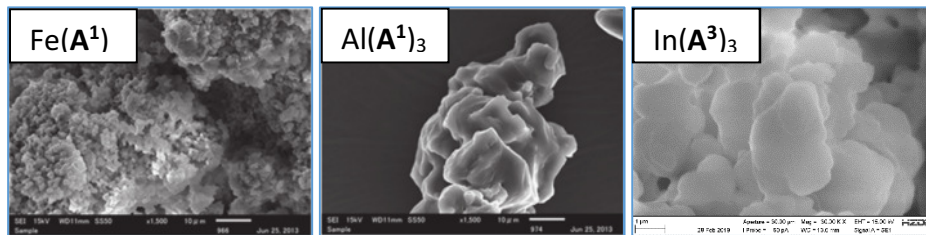


Abbildung 42: Vergleich REM-Aufnahmen fester Metall-Organo-Komplexe für $\text{Fe}(\mathbf{A}^1)_3$ [114], $\text{Al}(\mathbf{A}^1)_3$ [114] und $\text{In}(\mathbf{A}^3)_3$.

Harada und Smutz [129] untersuchten die Extraktion von La(III) durch $\mathbf{A}^1\text{H}$ und fanden heraus, dass koordinierte Polymere gebildet werden, wobei das \mathbf{A}^1 -Molekül demnach verbrückend zwischen den Metallkationen wirkte. Das La(III)-Ion wird durch drei \mathbf{A}^1 -Moleküle komplexiert, wodurch ein dreidimensionales Netzwerk gebildet wird [129]. Für den Komplex $[\text{Nd}(\mathbf{A}^1)_3]_n$ bestimmt Trifonov eine lineare Struktur [130]. Diese Struktur wird auch von Li et al. bei der Extraktion von Pr(III) durch $\mathbf{A}^2\text{H}$ beschrieben [62]. Eine eindeutige Aussage zur Struktur der gebildeten polymeren Komplexe aus In(III) und den Extraktionsmitteln kann durch die eigenen Untersuchungen nicht getroffen werden.

Für die Zusammensetzung der rasterelektronenmikroskopisch untersuchten Proben ergibt sich durch die EDX-Analysen ein Verhältnis von In(III):Phosphor von 1:3. Unter Berücksichtigung der Literatur deutet sich an, dass die polymere Spezies einen $[\text{In}(\mathbf{A}^3)_3]_n$ -Komplex bildet. Auch die Zusammensetzung der dargestellten Komplexe von Al(III), Fe(III) und Y(III) wurden mittels energiedispersiver Röntgenstrahlung untersucht und es kann das gleiche Verhältnis von Metallion:Phosphoratom von 1:3, wie bei den eigenen Untersuchungen, detektiert werden [131].

5.5 Zusammenfassende Diskussion der relevanten Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation erfolgten Untersuchungen zur strukturellen Charakterisierung in Bezug auf das abweichende Extraktionsverhalten der Extraktionsmittel $\mathbf{A}^1\text{H}$, $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$. Die einzelnen Untersuchungsmethoden liefern zumeist keine eindeutigen Ergebnisse, um Rückschlüsse auf die gebildeten Strukturen zu ziehen und Aussagen zu deren Auswirkung auf die Extraktion zu treffen. Die Kombination der einzelnen Resultate ermöglicht die Entwicklung eines vertieften Verständnisses zwischen molekularer Chemie und dem prozesstechnischen Verhalten. Um die Ergebnisse richtig einzuordnen und bewerten zu können, ist es wichtig, alle

möglichen Effekte der Extraktion zu berücksichtigen. Da die Solventextraktion durch die Einstellung diverser Gleichgewichte, die spezifischen Eigenschaften jeder einzelnen Komponente und die Verfahrenstechnik bestimmt wird, ist es schwierig, jeglichen Parameter zu bestimmen, gesondert zu betrachten und in die Auswertung mit einzubeziehen. Durch die gezeigten Ergebnisse wird vermittelt, dass Wechselwirkungen zwischen einzelnen Einflussgrößen auftreten und dadurch Änderungen weiterer Parameter bedingen.

Bei den verwendeten Extraktionsmitteln handelt es sich um kommerziell erwerbliche Chemikalien, welche keiner weiteren Reinigung unterzogen wurden. Durch die diversen spektroskopischen Analysemethoden können die auftretenden Signale den charakteristischen Molekülverbindungen und Wechselwirkungen der Hauptwirkkomponenten sowie den in den Sicherheitsdatenblättern bzw. Analysezertifikaten angegebenen Verunreinigungen zugeordnet werden. Der Anteil, der in $\mathbf{A}^3\text{H}$ enthaltenen Phosphonsäureverbindung, welcher im ESI-MS-Spektrum einem Masse-Ladungsverhältnis zugeordnet sowie im ^{31}P NMR-Spektrum detektiert wird, scheint zu gering, um ein Signal bei der ^1H NMR-spektroskopischen Untersuchung bedingen zu können.

Die Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen der Extraktionsmittel beeinflusst die bei der Extraktion von Metallionen gebildeten Strukturen maßgeblich. Ausgehend von den unverdünnten Ausgangssubstanzen kann durch die IR-spektroskopischen sowie ^1H NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Nachweis erbracht werden, dass dimere Spezies für alle drei Extraktionsmittel $\mathbf{A}^1\text{H}$, $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$ existieren. Durch Absenkung der Temperatur auf 173 K für Di-(phenyl)phosphinsäure ($\mathbf{A}^{3x}\text{H}$) kann durch Siasios und Tiekink eine feste Kristallstruktur nachgewiesen und außerdem eine hohe Dimerisierungsenthalpie von 100 kJ/mol bestimmt werden [132], welche durch DFT-Kalkulationen bestätigt wird [133]. Es handelt sich bei der festen Phosphinsäure um eine polymere Spezies $(\mathbf{A}^{3x}\text{H})_n$, welche über Wasserstoffbrücken miteinander verbrückt ist [132]. Es bilden sich Ketten aus, ein Zahlenwert für „n“ wird nicht angegeben [132, 133]. Die Ausbildung einer polymeren Struktur ohne die verbrückende Wirkung von Metallionen ist Ausdruck für die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen der Phosphinsäuren, welche durch die starke Wasserstoffbrücken-Donorwirkung begründet werden können.

Die Verdünnung der Extraktionsmittel A^1H , A^2H und A^3H durch Kerosin führt zu Änderungen der elektronischen Umgebung der einzelnen Atome der polaren Kopfgruppe, was durch die Änderungen der chemischen Verschiebungen der Signale sowohl den 1H als auch ^{31}P NMR-Spektren zu entnehmen ist. Es ist anzumerken, dass bei den 1H NMR-spektroskopischen Untersuchungen, zahlreiche 1H -Kerne je Extraktionsmittelmolekül Signale liefern, welche zusätzlich zum Teil durch Signale der Protonen der Kerosinbestandteile überlagert werden, wohingegen im ^{31}P NMR-Spektrum jedes Signal einer phosphorhaltigen Verbindung zugeordnet werden kann. Die im 1H NMR-Spektrum detektierten Signale der Protonen der Hydroxylgruppen bestätigen das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken. Die Ergebnisse werden durch die Auswertung der IR-Spektren unterstützt, wo die zu beobachtende Verschiebung der P=O-Absorptionsbande zu tieferen Wellenzahlen bei Erhöhung des unpolaren Charakters der organischen Phase durch die Zugabe von Kerosin ersichtlich ist. Außerdem kann durch die IR-Spektroskopie für alle drei Extraktionsmittel eine für Wasserstoffbrücken spezifische Absorptionsbande detektiert werden. Die Ergebnisse der ESI-MS-Untersuchungen wurden bereits kritisch diskutiert. Es zeigt sich, dass mit den Erkenntnissen der bereits benannten Analysemethoden der Nachweis von Dimeren gelungen ist und die Resultate der massenspektroskopischen Untersuchungen in die Auswertung mit einbezogen werden können.

Durch die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass in den unbeladenen organischen Phasen keine polymeren Spezies vorliegen. Insbesondere das fehlende Signal der Absorptionsbande für eine symmetrische POO^- -Schwingung weist darauf hin. Diese Erkenntnis wird gestützt durch die entsprechend klaren Signale der ^{31}P -Kerne aus den entsprechenden Spektren. Die kritisch zu betrachtenden ESI-MS-Ergebnisse liefern zwar Signale für Trimere und Tetramere, allerdings mit sehr geringen Intensitäten.

Die In(III)-Extrakte zeigen in keinem der aufgenommenen Spektren der verschiedenen Methoden Hinweise auf das Vorhandensein von Hydrogensulfat- oder Sulfationen, wodurch die Ergebnisse der ICP-OES-Analysen bestätigt werden. Die aus der wässrigen Phase extrahierte sowie in den Komplexen der organischen Phase vorkommende Spezies ist demnach In(III).

Durch die spektroskopischen Untersuchungen werden keine Signale für Wasser detektiert, weshalb die Bildung von Mizellen und deren Einbeziehung in die Auswertung unter den experimentellen Bedingungen vernachlässigt werden kann. Im Folgenden werden die Wechselwirkungen zwischen Metallkation und Ligand näher betrachtet.

Für die Bewertung und Einordnung der sich bildenden Strukturen in den beladenen organischen Phasen ist es wichtig, mögliche Anordnungen zwischen Metallkation und Ligand zu kennen. Durch Carson et al. [133] ist ein Review verfügbar, der mögliche feste Strukturen bestehend aus Metallion(en) und Alkylphosphinatverbindungen auflistet. Es zeigt sich, dass die sich bildenden Komplexe sehr vielseitig sein können und eine Phosphinatgruppe beispielsweise bis zu fünf Metallatome binden kann [133]. Grundsätzlich ist die Bildung von homoleptischen oder heteroleptischen Komplexen möglich, wobei letztere meist entstehen, wenn Wasserstoffbrückendonatoren mit den Phosphinaten starke Wechselwirkungen eingehen. Diese pseudochelaten Strukturen sind beispielsweise ersichtlich, wenn das Anion einer Phosphinsäure mit der entsprechenden Phosphinsäure gemeinsam an ein Metallatom gebunden ist [134, 135]. Der entsprechende Zusammenhang wird zur Extraktion von Metallionen genutzt und ist grafisch in Abbildung 43 dargestellt.

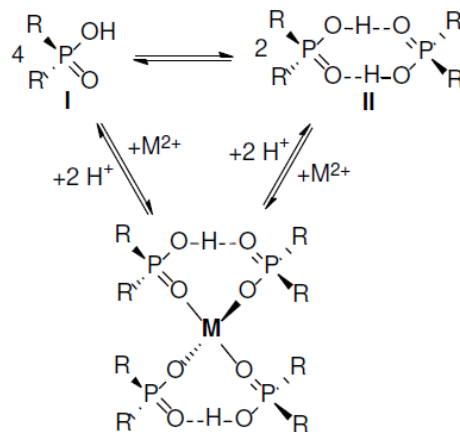


Abbildung 43: Monomere (I) und dimere (II) Form der Phosphinsäure-Proliganden (AH) inkl. der Komplexbildung mit einem zweiwertigen Metallkation. [133]

Die dargestellte Bindungsstruktur ist die, für flüssige organische Phasen, meist publizierte [133], wobei die intensiven intermolekularen Wechselwirkungen der Phosphinsäure es den Dimeren ermöglichen, eine Wasserstoffbrücke aufrechtzuerhalten, während eines der Protonen der OH-Gruppe gegen das Metallion ausgetauscht wird. Durch Carson [133] werden lediglich organische phosphinische

Komplexe diskutiert, welche maximal eine Donorgruppe für Wasserstoffbrücken besitzen. Eine höhere Anzahl dieser Gruppen ermöglicht die Ausbildung von vielseitigeren Komplexstrukturen. Zusätzlich wird darauf verwiesen, dass durch elektronegative Substituenten die Koordination der $\text{O}=\text{P}-\text{O}^-$ -Einheit beeinflusst werden kann. Dies ist ein Schwerpunkt der Untersuchungen dieser Dissertation. Weiterhin wird darauf hingewiesen, dass die Struktur der Alkylketten eine Rolle bei der Löslichkeit der gebildeten Komplexe in den Kohlenwasserstoffen spielen kann.

Durch die In(III) -Extraktion können bei Anwendung der einzelnen Untersuchungsmethoden für alle aufgenommenen Spektren Änderungen verdeutlicht werden, wobei beispielsweise innerhalb der Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen das Verschwinden einzelner sowie das Auftreten zusätzlicher Absorptionsbanden beobachtet werden kann. Die Signale, welche der im Dimer vorhandenen $\text{P}=\text{O}$ -Gruppe zugeordnet werden, nehmen zum Beispiel für $\mathbf{A}^1\text{H}$ und $\mathbf{A}^2\text{H}$ mit steigender Konzentration von In(III) in der organischen Phase an Intensität ab. Im Gegensatz dazu steigen Intensitäten von Absorptionsbanden, welche vermutlich durch die Wechselwirkung der $\text{P}=\text{O}$ -Einheit mit In(III) resultieren. Durch Abnahme der Intensität der $\text{P}-\text{O}(\text{H})$ -Absorptionsbande kann mit steigender Konzentration von In(III) der Nachweis des Kationenaustauschs erbracht werden. Ob aus dem sich aufbauenden Signal bei etwa 875 cm^{-1} , welches vermutlich der $\text{P}-\text{O}(\text{In})$ -Absorptionsbande zuzuordnen ist, eine quantitative Bestimmung des In(III) -Gehalts in der organischen Phase möglich ist, gilt es durch weitere Untersuchungen herauszufinden. Aus den Ergebnissen lässt sich schließen, dass zwei Bindungsmodifikationen zwischen In(III) und der polaren Kopfgruppe der Extraktionsmittel $\mathbf{A}^1\text{H}$, $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$ existieren. Die Ergebnisse der ESI-MS-Untersuchung müssen kritisch betrachtet werden. Die Methode liefert Indizien für das Vorhandensein einzelner Komplexe, welche bereits durch die IR-Untersuchungen vermutet werden. Der Übergang der einzelnen Spezies aus der Flüssig- in die Gasphase kann zu Veränderungen der Zusammensetzung führen. Speziell die Abspaltung der Neutralliganden ist nicht eindeutig geklärt. Die Summenformelzuordnung bei der verwendeten Auflösung ist nicht eindeutig und außerdem ist eine korrekte Summenformelzuordnung nicht gleichbedeutend mit einer korrekten strukturellen Identifizierung.

Nur auf den Methoden der IR-spektroskopischen und ESI-massenspektroskopischen Untersuchungen aufbauend kann keine Aussage zur gebildeten Komplexstruktur getroffen werden. Als Ursache für die auftretenden Absorptionsbanden in den IR-Spektren sind auf monodentaten, bidentaten sowie verbrückenden Verbindungen aufbauende Komplexstrukturen unter Beteiligung von In(III) und den Extraktionsmittelmolekülen denkbar. Durch die Ergebnisse der ^{31}P NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird deutlich, dass eine mögliche Bildung von bidentaten Verbindungen ausgeschlossen werden kann. Dies lässt sich dadurch begründen, dass für $\mathbf{A}^1\text{H}$ und $\mathbf{A}^2\text{H}$ die Signale der unbeladenen Spezies drastisch abnehmen und insbesondere bei den $\mathbf{A}^1\text{H}$ -haltigen Proben trotz der etwa 50 %-igen Beladung bezogen auf die monomere Spezies nur noch eine geringe Intensität aufweisen. Im Vergleich dazu, nehmen die Signale der In(III)-Spezies derart zu, dass durch den Vergleich der Intensitäten der Peaks davon auszugehen ist, dass die Mehrzahl der ^{31}P -Kerne an der Komplexbildung beteiligt ist. Für $\mathbf{A}^1\text{H}$ kann aus den ^{31}P NMR-Spektren die Bildung eines einheitlichen Komplexes angenommen werden, welcher vermutlich $\text{InA}^1_3(\mathbf{A}^1\text{H})_3$ darstellt. Auf Grund der fehlenden Signale der Wasserstoffbrücken aus den IR- sowie ^1H NMR-spektroskopischen Untersuchungen wird die nicht dimerisierte Schreibweise verwendet. Den Spektren von $\mathbf{A}^1\text{H}$ und $\mathbf{A}^2\text{H}$ in Gegenwart von In(III) war außerdem zu entnehmen, dass die Wasserstoffbrücken scheinbar schon vor der vollständigen Beladung der Dimere nicht mehr zu detektieren sind. Es ist für $\mathbf{A}^1\text{H}$ zu erkennen, dass es nach der Extraktion von In(III) weitere phosphorhaltige Spezies gibt, die eine abweichende elektronische Umgebung für den ^{31}P -Kern aufweisen, wobei die Intensitäten gering sind und eine genaue Zuordnung dieser Signale nicht möglich war.

Für $\mathbf{A}^2\text{H}$ wird das Vorhandensein polymerer Komplexe durch Auswertung der ^{31}P NMR-Spektren bestätigt, da sich sehr breite und nicht eindeutig zuordenbare Signale ausbilden, welche durch voneinander abweichende elektronische Umgebungen der Phosphorkerne erklärt werden können. Eine verbrückende Struktur als Ursache der sich aufbauenden Signale erscheint schlüssig, da durch Aufspalten der zweiten innerhalb der Dimere vorhandenen Wasserstoffbrücke neue Bindungspartner für die Ausbildung von Wechselwirkungen zwischen In(III) und den Liganden zur Verfügung stehen. Die ersichtlichen Signale sind Indizien dafür, dass sich bereits in der flüssigen organischen Phase Verbrückungen zwischen einzelnen Komplexen ausbilden, welche den Start der

Polymerbildung bedeuten können. Die Ergebnisse bestätigen die aus den ESI-MS-Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse, dass es bei der Extraktion von In(III) durch $\mathbf{A}^2\text{H}$ eine Vielzahl an möglichen Komplexen gibt. Den Spektren der ESI-MS-Untersuchungen ist zu entnehmen, dass die Bindung der nicht deprotonierten Liganden relativ schwach zu sein scheint, da sie beim Übergang in die Gasphase zumeist abgespalten werden. Dies kann auch die Erklärung dafür sein, weshalb in den ^1H NMR-Spektren nur für etwa die Hälfte der Protonen der O-CH₂-Gruppen eine Veränderung der elektronischen Umgebung ersichtlich wird.

Das gleiche Verhalten kann auf die Komplexbildung von In(III) durch $\mathbf{A}^3\text{H}$ übertragen werden. Aus den ^{31}P NMR-Spektren ist trotz der geringen In(III)-Konzentration in der organischen Phase, die Ausbildung breiter Signale ersichtlich, welche analog zu $\mathbf{A}^2\text{H}$ die Bildung polymerer Spezies verdeutlichen. Da der ionische Bindungscharakter der P=O-Einheit von $\mathbf{A}^1\text{H}$ zu $\mathbf{A}^3\text{H}$ zunimmt, ist die Neigung zur Ausbildung der verbrückenden Struktur für $\mathbf{A}^3\text{H}$ stärker ausgeprägt. Die Löslichkeit der gebildeten Komplexe im Kerosin wird überschritten und es kommt zur Bildung der dritten Phase.

Innerhalb dieser Dissertation sind für alle drei Extraktionsmittel $\mathbf{A}^1\text{H}$, $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$ unvollständige Phasentrennungen durch Bildung von gelartigen dritten Phasen zu beobachten gewesen. Für die Extraktionsmittel $\mathbf{A}^1\text{H}$ und $\mathbf{A}^2\text{H}$ werden diese Trennprobleme lediglich bei zu hohen Ausgangskonzentrationen in der wässrigen Phase beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich der bevorzugte Komplex $\text{In}(\mathbf{A})_3(\mathbf{AH})_3$ in der organischen Phase nicht stabil ausbilden konnte. Die hohe Konzentration an In(III)-Ionen in der wässrigen Phase führt dazu, dass mehr In(III) in die organische Phase extrahiert wird, als möglich ist, um den Komplex $\text{In}(\mathbf{A})_3(\mathbf{AH})_3$ zu bilden. Grund hierfür können freie Koordinationsplätze am In(III)-Ion und der polare Bindungscharakter der P=O-Gruppen sein. Die Verbrückung findet demnach unmittelbar und im hohen Maße statt, wodurch das Löslichkeitsprodukt der gebildeten Polymere in der organischen Phase überschritten wird und es zur Ausbildung der dritten Phase kommt.

Bei geringen Ausgangskonzentrationen von In(III) in der wässrigen Phase können für die Extraktionsmittel $\mathbf{A}^1\text{H}$ und $\mathbf{A}^2\text{H}$ Beladungen bis zum vollständigen Verbrauch der ungebundenen dimeren Spezies erzielt werden. Im Gegensatz dazu ist für $\mathbf{A}^3\text{H}$ die

Bildung der dritten Phase reproduzierbar ab Beladungen durch In(III) von 10 % bezogen auf die monomere Spezies zu beobachten.

Für den gebildeten $\text{In}(\mathbf{A}^3)_3(\mathbf{A}^3\text{H})_3$ -Komplex ergeben sich somit drei kovalent und drei dativ gebundene Liganden. Auf die einzelnen polaren Kopfgruppen hat dies entgegengesetzte Wirkungen. Die Abspaltung des Protons unter Anlagerung des In(III)-Ions kann innerhalb der polaren Kopfgruppe zu einer Erhöhung des polaren Charakters der P=O-Gruppe führen, wodurch die Elektronendonatorwirkung und somit das Bestreben eine Bindung einzugehen verstärkt wird.

Für den am Komplex beteiligten nicht deprotonierten Liganden ergibt sich folgender Einfluss. Die P=O-Gruppe ist, wie zuvor beschrieben, bestrebt, eine Bindung einzugehen, da sie einen hohen polaren Charakter aufweist. Dies ist durch die Besetzung eines der Koordinationsplätze des In(III)-Ions erfüllt. Die elektronischen Wechselwirkungen innerhalb der polaren Kopfgruppe verschieben sich, wodurch es zu einer Schwächung der Bindung des Protons innerhalb der Säuregruppe führt, was bedeutet, dass sich die Säurestärke erhöht, wodurch eine Deprotonierung energetisch günstiger wird. Die Affinität für weitere In(III)-Ionen sich an diesen Liganden anzulagern steigt, wodurch eine früher einsetzende Verbrückung der gebildeten In(III)-Komplexe erklärt werden kann. Für die In(III)-Extraktion unter Anwesenheit von $\mathbf{A}^3\text{H}$ ist für In(III)-Ionen die Bindung mit einem bereits koordiniert gebundenen Liganden günstiger, als die Aufspaltung einer Wasserstoffbrücke zwischen den $\mathbf{A}^3\text{H}$ -Molekülen. Diese Hypothese berücksichtigt die innerhalb dieser Dissertation erzielten Ergebnisse und die aus der Literatur bekannten Zusammenhänge. Durch DFT-Analysen gilt es, die entsprechenden Zusammenhänge zu bestimmen und energetisch miteinander zu vergleichen.

Die EDX-Analysen der gebildeten festen Phase ergeben ein atomares Verhältnis von Indium:Phosphor von 25:75 at%. Diese Werte stimmen sehr gut mit den Ergebnissen ähnlicher Untersuchungen für Fe(III), Al(III) oder auch Seltenen Erden überein [74, 114]. In allen Fällen ist die kleinste Einheit für dreiwertige Ionen ein $\text{M}(\mathbf{A})_3$ -Komplex. Durch Verbrückung dieser Komplexe können Ketten oder auch Netzwerke entstehen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die vorliegende Dissertation wird ein Fortschritt im Verständnis der Extraktion von In(III) durch saure phosphororganische Verbindungen erzielt, sodass die Entwicklung von Verfahren nicht nur über physikalisch chemische Parameter erfolgen muss. Über die strukturelle Charakterisierung der Molekül- und Komplexverbindungen ist es möglich, deren Verhalten bei der Extraktion zu bewerten und dadurch eine höhere Prozesssicherheit durch die Gewährleistung einer vollständigen Phasentrennung zu erzielen.

Die Dissertation zeigt, welche extraktiven Unterschiede sich durch die Variation von organischen Phosphor-, Phospon- und Phosphinsäuren ergeben können. Die Ergebnisse der extraktiven Untersuchungen stimmen mit aus der Literatur bekannten Abhängigkeiten überein. Es kann gezeigt werden, dass durch Variation der Substituenten am Phosphoratom die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Extraktionsmittel verändert werden, welche wiederum das Komplexbildungsverhalten beeinflussen. Insbesondere die Anzahl und Art der Substituenten sowie deren Struktur haben einen Einfluss auf die sterische Hinderung sowie die elektronischen Effekte der Extraktionsmittel, wobei mit zunehmendem Alkoxyanteil die Säurestärke der sauren phosphororganischen Verbindungen bei vergleichbarer molekularer Struktur der Alkylketten erhöht wurde, wodurch bei gleichem pH-Wert eine höhere Extraktion erzielt werden konnte. Auf Grund der erzielten Ergebnisse wird das Extraktionsmittel **A¹H** für die Extraktion von In(III) empfohlen, da unter Einhaltung beschriebener Bedingungen das Risiko einer unvollständigen Phasentrennung am geringsten ist und sehr gute Anreicherungsergebnisse zu erzielen sind.

In keiner der untersuchten Proben wurden Hinweise auf das Vorhandensein von Sulfatspezies oder Wasser gefunden. Es kann für die flüssigen organischen Proben festgehalten werden, dass im untersuchten Parameterfeld keine Bildung von Mizellen stattfindet. Ob eine Einlagerung von Wasser bei der Bildung der dritten Phase eine Rolle spielt, kann nicht abschließend geklärt werden.

Es wird innerhalb der Dissertation dargestellt, dass auf Grund des ausgeprägten Bindungsverhaltens der P=O-Gruppe für die Phosphinsäure eine stärkere Neigung zur Verbrückung gegenüber der Phospon- und besonders der Phosphorsäure existiert.

Darauf aufbauend wird diskutiert, ob die in der organischen Phase durch die Extraktion von In(III) gebildeten Komplexe eine gesteigerte Affinität für weitere In(III)-Ionen gegenüber den ungebundenen Extraktionsmittelmolekülen aufweisen.

Alle in der Dissertation angewandten Untersuchungsmethoden und deren beschriebene Ergebnisse liefern keine eindeutigen Aussagen zu den Strukturen der gebildeten Komplexe. Eine weitere Methode basierend auf NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist die Aufnahme von 2D-Spektren, wobei der Diffusionskoeffizient, welcher in Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius der gebildeten Spezies variiert, über den chemischen Verschiebungen im ^{31}P NMR-Spektrum aufgetragen wird. Durch diese DOSY-Untersuchungen lassen sich Molekülverbindungen mit hohen Molmassen untersuchen und somit Rückschlüsse auf die bei hohen Beladungen in der organischen Phase gebildeten Komplexe ziehen, wodurch der Output der erzielten Ergebnisse gesteigert werden kann. Weitere vertiefende NMR-spektroskopische Untersuchungen sind möglich, wenn geringere Temperaturen verwendet werden, wodurch das Detektieren einzelner Signale verbessert werden kann [118]. Beispielsweise könnte der Austausch der Protonen der Hydroxylgruppe gehemmt werden, wodurch sich dimere und monomere Spezies quantifizieren lassen. Die Anwendung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur-Methode (engl. extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) ermöglicht es Bindungslängen zwischen den einzelnen Atomen zu bestimmen, um Rückschlüsse auf die Koordination zwischen Metallion und Extraktionsmittel zu ziehen [136]. Ebenso können SANS-Messungen dazu beitragen, die mögliche Bildung von Inversen Mizellen bei höheren Extraktionsmittelkonzentrationen zu verfolgen [118].

In der Literatur wird der Einsatz von koordinierten Polymeren beispielsweise in der Gasabsorption [137] oder heterogenen Katalyse [138] beschrieben, wo sie eine charakteristische Selektivität gegenüber bestimmten Ionen im Vergleich zu konventionellen Ionenaustauschern aufweisen [139]. So konnten in Abhängigkeit des gebildeten Polymers zu Beginn große Trennfaktoren zwischen Sm(III) und Dy(III) für $[\text{Fe}(\mathbf{A}^1)_3]_n$ und zwischen La(III) und Sm(III) für $[\text{Al}(\mathbf{A}^1)_3]_n$ beobachtet werden.

7 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Kritische Rohstoffe aus Sicht der Europäischen Union. [9]	8
Abbildung 2:	Schematische Darstellung einer hydrometallurgischen Metallgewinnung.....	9
Abbildung 3:	Metallrad von Verhoef und Reuter zur Verknüpfung von Basismetallen und Nebenprodukten in Mineralen. [15]	10
Abbildung 4:	Chemische Struktur von a) Phosphorsäure, b) Phosphonsäure, c) Phosphinsäure.	17
Abbildung 5:	Aggregationsgleichgewichte von amphiphilen Extraktionsmitteln ausgehend von Monomeren a) über Dimere b), Trimere c) und Tetramere d) zu inversen Mizellen e) bzw. Mikroemulsionen f). [76] .	20
Abbildung 6:	Dimere Molekülstruktur saurer phosphororganischer Verbindungen am Beispiel $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$	20
Abbildung 7:	Prozentuale Extraktion von In(III) in Abhängigkeit vom pH-Wert.	27
Abbildung 8:	Gegenüberstellung von a) vollständiger und b) unvollständiger Phasentrennung für das Extraktionssystem In(III)/H ₂ SO ₄ / $\mathbf{A}^3\mathbf{H}$ /Kerosin	28
Abbildung 9:	In(III)-Konzentration in der org. Phase und prozentuale Extraktion in Abhängigkeit der In(III)-Konzentration der wässrigen Ausgangsphase.	30
Abbildung 10:	Extraktionsisotherme für 0,2 M $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin.	32
Abbildung 11:	Extraktionsisotherme für 0,2 M $\mathbf{A}^2\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin.	33
Abbildung 12:	Extraktionsisotherme für 0,2 M $\mathbf{A}^3\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin.	34
Abbildung 13:	Vergleich der IR-Spektren von 0,2 M $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$, $\mathbf{A}^2\mathbf{H}$ oder $\mathbf{A}^3\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin.	40
Abbildung 14:	IR-Spektren 0,2 M $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin mit 0-0,03 M In(III). Bereich 1800-700 cm ⁻¹ ; Bildausschnitt: Bereich 1275-1175 cm ⁻¹	43
Abbildung 15:	IR-Spektren 0,2 M $\mathbf{A}^2\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin mit 0-0,03 M In(III). Bereich 1800-700 cm ⁻¹ ; Bildausschnitt: Bereich 1275-1125 cm ⁻¹	44
Abbildung 16:	Bindungsmodifikationen für saure phosphororganische Verbindungen und Metall-Ligand-Komplexe. [115].....	47
Abbildung 17:	ESI-MS-Spektrum von 0,2 M $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin.	49
Abbildung 18:	Ausschnitte des ESI-MS-Spektrums von 0,2 M $\mathbf{A}^1\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin inkl. Isotopenmuster a) Monomer ($\mathbf{A}^1\mathbf{H}$) und b) Dimer ($\mathbf{A}^1\mathbf{H}$) ₂	50

Abbildung 19:	ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin.	51
Abbildung 20:	ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin.	52
Abbildung 21:	Ausschnitte des ESI-MS-Spektrums 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin inkl. Isotopenmuster. a) Bereich $m/z = 288-298$ protoniertes Monomer ($[A^3H + H]^+$) b) Bereich $m/z = 384-394$ protoniertes TOPO	53
Abbildung 22:	ESI-MS-Spektrum von A^1H gelöst in Kerosin mit 0,03 M In(III).	54
Abbildung 23:	ESI-MS-Spektrum Bereich $m/z = 1075-1085$ a) unbeladene A^1H -Phase b) beladene A^1H -Phase, InA^1_3 -Komplex inkl. Isotopenmuster.	55
Abbildung 24:	ESI-MS-Spektrum von A^2H gelöst in Kerosin mit 0,03 M In(III).	56
Abbildung 25:	ESI-MS-Spektrum Bereich $m/z = 915-925$ a) unbeladene A^2H -Phase b) beladene A^2H -Phase, $InA^2_2A^{2a}$ -Komplex inkl. Isotopenmuster.	57
Abbildung 26:	ESI-MS-Spektrum von A^3H gelöst in Kerosin mit 0,005 M In(III).	58
Abbildung 27:	ESI-MS-Spektrum Bereich $m/z = 689-699$ a) unbeladene A^3H -Phase b) beladene A^3H -Phase, keine Identifizierung, vermutete In(III)-haltige Spezies.	59
Abbildung 28:	1H NMR-Spektrum von A^1H inkl. Strukturformel.	65
Abbildung 29:	1H NMR-Teilspektren von A^1H mit Integralen bezogen auf insgesamt 4 Protonen.	66
Abbildung 30:	1H -Spektrum von 0,2 M und 0,62 M A^1H gelöst in Kerosin sowie unverdünntem A^1H	68
Abbildung 31:	1H -Spektren von 0,2 M A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin. Bildausschnitt a) Bereich 12,5-12,9 ppm Signal des 1H -Kerns der OH-Gruppen b) Bereich 3,6-4,6 ppm Signal der 1H -Kerne der O-CH ₂ -Gruppen.....	69
Abbildung 32:	1H -Spektrum 0,2 M A^1H beladen mit In(III) etwa 44 % Beladung. Vergrößerung des Bereichs 4,0-4,6 ppm, Beladung von oben herab zunehmend	71
Abbildung 33:	1H -Spektrum 0,2 M A^2H beladen mit In(III) etwa 50 % Beladung. Vergrößerung des Bereichs 4,0-4,6 ppm, Beladung von oben herab zunehmend	72

Abbildung 34:	^1H -Spektrum von 0,2 M A^3H beladen mit In(III) etwa 8 % Beladung. Vergrößerung des Bereichs 12,0-13,5 ppm, Beladung von oben herab zunehmend	73
Abbildung 35:	^{31}P -Spektrum von A^1H	78
Abbildung 36:	^{31}P -Spektren von 0,2 M und 0,62 M A^1H gelöst in Kerosin sowie unverdünntem A^1H	79
Abbildung 37:	^{31}P -Spektren von 0,2 M A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin.	81
Abbildung 38:	^{31}P -Spektrum 0,2 M A^1H beladen mit In(III) etwa 44 % Beladung. Vergrößerung des Bereichs -5 bis 1 ppm, Beladung von oben herab zunehmend	83
Abbildung 39:	^{31}P -Spektrum von 0,2 M A^2H mit In(III) etwa 50 % Beladung. Vergrößerung des Bereichs 20 bis 32 ppm sowie 22 bis 28 ppm, Beladung von oben herab zunehmend	84
Abbildung 40:	^{31}P -Spektrum von 0,2 M A^3H mit In(III) etwa 10 % Beladung. Vergrößerung des Bereichs 20 bis 55 ppm, Beladung von oben herab zunehmend	85
Abbildung 41:	REM-Aufnahme A^3H beladen mit In(III) , feste pulverartige Konsistenz.	90
Abbildung 42:	Vergleich REM-Aufnahmen fester Metall-Organo-Komplexe für $\text{Fe}(\text{A}^1)_3$ [114], $\text{Al}(\text{A}^1)_3$ [114] und $\text{In}(\text{A}^3)_3$	91
Abbildung 43:	Monomere (I) und dimere (II) Form der Phosphinsäure-Proliganden (AH) inkl. der Komplexbildung mit einem zweiwertigen Metallkation.	94
Abbildung 44:	Extraktionsisotherme für 0,2 M Extraktionsmittel gelöst in Kerosin.	A
Abbildung 45:	IR-Spektren 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin mit 0-0,005 M In(III)	B
Abbildung 46:	ESI-MS-Spektrum 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin in Gegenwart von In(III) . Vergleich Isotopenmuster Trimer $[(\text{A}^2\text{H})_3 + \text{Na}]^+$ oder vermeintliche In(III) -Spezies.	C
Abbildung 47:	^{31}P NMR-Spektrum von A^3H inkl. Vergrößerung Bereich 48-50 ppm. ...	D
Abbildung 48:	EDX-Spektrum Feststoffprobe A^3H in Gegenwart von In(III) . Atomverhältnis P:In von 3:1.	E

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Eigenschaften der eingesetzten sauren phosphororganischen Verbindungen.	18
Tabelle 2:	Verwendete Extraktionsmittel.....	25
Tabelle 3:	Prozentuale Beladungen der organischen Phasen, 0,2 M A^1H , A^2H oder A^3H (Monomere) gelöst in Kerosin, bezogen auf stöchiometrisch berechnete Kapazität von 7,5 g/L In(III) (3,75 g/L In(III) Dimere).....	35
Tabelle 4:	Schwingungsmoden saurer phosphororg. Verbindungen und deren Frequenzbereiche. [100]	39
Tabelle 5:	Übersicht der beobachteten Schwingungsfrequenzen der sauren phosphororganischen Verbindungen A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin im Vergleich mit Literaturangaben.....	42
Tabelle 6:	Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^1H gelöst in Kerosin.	50
Tabelle 7:	Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin.	51
Tabelle 8:	Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin.	53
Tabelle 9:	Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^1H gelöst in Kerosin mit In(III).....	55
Tabelle 10:	Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^2H gelöst in Kerosin mit In(III).....	57
Tabelle 11:	Identifizierte Molekülionen im ESI-MS-Spektrum von 0,2 M A^3H gelöst in Kerosin mit In(III).....	59
Tabelle 12:	Eigenschaften der für die NMR-Spektroskopie organischer Verbindungen relevanten Kerne.....	63
Tabelle 13:	1H NMR-Spektreninterpretation der protonenrelevanten Bestandteile von A^1H	67
Tabelle 14:	Gegenüberstellung der Signallagen im 1H NMR-Spektrum der relevanten Molekülgruppen bei gleicher molarer Konzentration von A^1H , A^2H und A^3H gelöst in Kerosin.	70

Tabelle 15:	Chemische Verschiebung im ^{31}P NMR-Spektrum von Phosphaten in Abhängigkeit der Alkylrestanzahl und -länge. [128]	79
Tabelle 16:	Gegenüberstellung der Signallagen im ^{31}P NMR-Spektrum der relevanten Phosphor-verbindungen bei gleicher molarer Konzentration von $\mathbf{A}^1\text{H}$, $\mathbf{A}^2\text{H}$ und $\mathbf{A}^3\text{H}$ gelöst in Kerosin.....	82

Literaturverzeichnis

- [1]FRÖHLICH, P.; LORENZ, T.; MARTIN, G.; BRETT, B.; BERTAU, M.: Wertmetalle – Gewinnungsverfahren, aktuelle Trends und Recyclingstrategien. *Angewandte Chemie* 129(10), 2017, S. 2586-2624, DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201605417>.
- [2]MELCHER, F.; WILKEN, H.: Die Verfügbarkeit von Hochtechnologie-Rohstoffen. *Chemie in unserer Zeit* 47(1), 2013, S. 32-49, DOI: <https://doi.org/10.1002/ciuz.201300597>.
- [3]IZATT, R. M.; IZATT, S. R.; BRUENING, R. L.; IZATT, N. E.; MOYER, B. A.: Challenges to achievement of metal sustainability in our high-tech society. *Chemical Society Reviews* 43(8), 2014, S. 2451-2475, DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS60440C>.
- [4]BERTAU, M.: Die zukünftige Sicherung der Rohstoffbasis. *Chemie Ingenieur Technik* 90(11), 2018, S. 1647-1657, DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201800052>.
- [5]LUIDOLD, S.; POSCHER, A.; STUHLPFARRER, P.; ANTREKOWITSCH, H.: Wirtschaftsstrategische Rohstoffe für die Hochtechnologie in Europa. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte* 158(3), 2013, S. 70-77, DOI: <https://doi.org/10.1007/s00501-013-0123-2>.
- [6]DIALLO, M. S.; KOTTE, M. R.; CHO, M.: Mining Critical Metals and Elements from Seawater: Opportunities and Challenges. *Environmental Science & Technology* 49(16), 2015, S. 9390-9399, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00463>.
- [7]VERHOEF, E. V.; DIJKEMA, G. P. J.; REUTER, M. A.: Process Knowledge, System Dynamics, and Metal Ecology. *Journal of Industrial Ecology* 8(1-2), 2004, S. 23-43, DOI: <https://doi.org/10.1162/1088198041269382>.
- [8]Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the 2017 List of Critical Raw Materials for the EU; Europäische Kommission; Brüssel; 2017.
- [9]Critical Raw Materials for the EU: Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials; Europäische Kommission; Brüssel; 2010.

- [10]Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions Tackling the challenges in commodity markets and on raw materials; Europäische Kommission; Brüssel; 2011.
- [11]ZHANG, K.; WU, Y.; WANG, W.; LI, B.; ZHANG, Y.; ZUO, T.: Recycling indium from waste LCDs: A review. *Resources, Conservation and Recycling* 104, 2015, S. 276-290, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.07.015>.
- [12]Gesellschaft Deutscher Chemiker. Fachgruppe Geschichte der Chemie. 15, 2000, ISBN: 0934-8506.
- [13]FRENZEL, M.; MIKOLAJCZAK, C.; REUTER, M. A.; GUTZMER, J.: Quantifying the relative availability of high-tech by-product metals – The cases of gallium, germanium and indium. *Resources Policy* 52, 2017, S. 327-335, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.04.008>.
- [14]SCHORN, S.: Mineralienatlas - Fossilienatlas. <https://www.mineralienatlas.de/index.php>. Aktualisierungsdatum: 30.05.2019.
- [15]BLANPAIN, B.; REUTER, M.; MALFLIET, A.: Lead Metallurgy is Fundamental to the Circular Economy. SOCRATES PROJECT, 2019.
- [16]KELLY, T.; MATOS, G.: Historical statistics for mineral and material commodities in the United States. US Geological Survey, 2014.
- [17]MESKERS, C.; HAGELÜKEN, C.: Complex Life Cycles of Precious and Special Metals. 2010, S. 163-197.
- [18]DUAN, H.; WANG, J.; LIU, L.; HUANG, Q.; LI, J.: Rethinking China's strategic mineral policy on indium: implication for the flat screens and photovoltaic industries. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 24(1), 2016, S. 83-93, DOI: <https://doi.org/10.1002/pip.2654>.
- [19]WERNER, T. T.; CIACCI, L.; MUDD, G. M.; RECK, B. K.; NORTHEY, S. A.: Looking Down Under for a Circular Economy of Indium. *Environmental Science & Technology* 52(4), 2018, S. 2055-2062, DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05022>.
- [20]MUDD, G. M.; JOWITT, S. M.; WERNER, T. T.: The world's by-product and critical metal resources part I: Uncertainties, current reporting practices, implications and grounds for optimism. *Ore Geology Reviews* 86, 2017, S. 924-938, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.05.001>.

- [21] WERNER, T. T.; MUDD, G. M.; JOWITT, S. M.: Indium: key issues in assessing mineral resources and long-term supply from recycling. *Applied Earth Science* 124(4), 2015, S. 213-226,
DOI: <https://doi.org/10.1179/1743275815Y.0000000007>.
- [22] PEREIRA, E. B.; SULIMAN, A. L.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D. A.: Recovery of indium from liquid crystal displays of discarded mobile phones using solvent extraction. *Minerals Engineering* 119, 2018, S. 67-72,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.022>.
- [23] BLANKENBACH, K.: Displays: Multimedia-Displays – von der Physik zur Technik. *Physikalische Blätter* 55(5), 1999, S. 33-38,
DOI: <https://doi.org/10.1002/phbl.19990550508>.
- [24] US Geological Survey: Mineral Commodity Summaries 2019. Government Printing Office, 2019, ISBN: 978-1-4113-4283-5.
- [25] Gesellschaft für Unterhaltungs- und Kommunikationselektronik
<https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/bildschirme-lampen#textpart-6>.
Aktualisierungsdatum: 19.06.2019.
- [26] ZENG, X.; WANG, F.; SUN, X.; LI, J.: Recycling Indium from Scraped Glass of Liquid Crystal Display: Process Optimizing and Mechanism Exploring. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3(7), 2015, S. 1306-1312,
DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00020>.
- [27] ZIMMERMANN, Y.-S.; SCHÄFFER, A.; HUGI, C.; FENT, K.; CORVINI, P. F. X.; LENZ, M.: Organic photovoltaics: Potential fate and effects in the environment. *Environment International* 49, 2012, S. 128-140,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.08.015>.
- [28] Wirtschaftsstrategische Rohstoffe für den Hightech-Standort Deutschland; Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF); Bonn; 2012.
- [29] MA, E.; LU, R.; XU, Z.: An efficient rough vacuum-chlorinated separation method for the recovery of indium from waste liquid crystal display panels. *Green Chemistry* 14(12), 2012, S. 3395-3401,
DOI: <https://doi.org/10.1039/C2GC36241D>.

- [30]PARK, K.-S.; SATO, W.; GRAUSE, G.; KAMEDA, T.; YOSHIOKA, T.: Recovery of indium from In_2O_3 and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. *Thermochimica Acta* 493(1), 2009, S. 105-108, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.03.003>.
- [31]HE, Y.; MA, E.; XU, Z.: Recycling indium from waste liquid crystal display panel by vacuum carbon-reduction. *Journal of Hazardous Materials* 268, 2014, S. 185-190, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.011>.
- [32]WOLF, R.: Nutzung armer primärer & sekundärer Rohstoffe zur Gewinnung von seltenen Metallen. TU Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2018.
- [33]WERNER, A.: Entwicklung eines membranbasierten Trenn- und Anreicherungsverfahrens zur selektiven Gewinnung von Indium und Germanium aus Laugungslösungen. TU Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2018.
- [34]WERNER, A.; MOSCH, M.; HASENEDER, R.; REPKE, J.-U.: Selektive Abtrennung von Indium und Germanium aus Laugungslösungen mit Membranverfahren. *Chemie Ingenieur Technik* 87(12), 2015, S. 1826-1832, DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201500065>.
- [35]INOUNE, K.; NISHIRUA, M.; KAWAKITA, H.; OHTO, K.; HARADA, H.: Recovery of Indium from Spent Panel of Liquid Crystal Display Panels. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU* 34, 2008, S. 282-286.
- [36]LÓPEZ DÍAZ-PAVÓN, A.; CERPA NARANJO, A.; J. ALGUACILA, F.: Processing of indium (III) solutions via ion exchange with Lewatit K-2621 resin. *Revista de Metalurgia* 50(2), 2014.
- [37]FORTES, M. C. B.; MARTINS, A. H.; BENEDETTO, J. S.: Indium adsorption onto ion exchange polymeric resins. *Minerals Engineering* 16(7), 2003, S. 659-663, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00130-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00130-4).
- [38]RUAN, J.; GUO, Y.; QIAO, Q.: Recovery of Indium from Scrap TFT-LCDs by Solvent Extraction. *Procedia Environmental Sciences* 16, 2012, S. 545-551, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.075>.
- [39]YANG, J.; RETEGAN, T.; EKBERG, C.: Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 137, 2013, S. 68-77, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.05.008>.

- [40] YANG, J.; EKBERG, C.; RETEGAN, T.: Optimization of Indium Recovery and Separation from LCD Waste by Solvent Extraction with Bis(2-ethylhexyl) Phosphate (D2EHPA). *International Journal of Chemical Engineering*, 2014, S. 9, DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/186768>.
- [41] VIROLAINEN, S.; IBANA, D.; PAATERO, E.: Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 107(1), 2011, S. 56-61, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.01.005>.
- [42] LI, R.-d.; YUAN, T.-c.; FAN, W.-b.; ZHOU, L.-b.; WU, H.-b.; LI, J.: Removal of tin and extraction of indium from acid-dissolved solution of waste indium-tin targets. *Journal of Central South University* 21(5), 2014, S. 1741-1746, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11771-014-2118-x>.
- [43] AGUILAR, M.: EXTRACTION WITH LONG-CHAIN AMINES - EXTRACTION OF INDIUM(III)CHLORIDE BY TRI-N-OCTYLAMMONIUM CHLORIDE DISSOLVED IN BENZENE. *Chemica Scripta* 8(1), 1975, S. 37-42.
- [44] LINGYUN, T. A. W.; MANSEUNG, T. A. L.: Recovery of Indium from Secondary Resources by Hydrometallurgical Method. *Journal of Korean Institute of Resources Recycling* 22(2), 2013, S. 3-10, DOI: <https://doi.org/10.7844/KIRR.2013.22.2.3>.
- [45] GUPTA, B.; DEEP, A.; MALIK, P.: Liquid-liquid extraction and recovery of indium using Cyanex 923. *Analytica Chimica Acta* 513(2), 2004, S. 463-471, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.02.036>.
- [46] POWER PORTO, G. F.: Abtrennung von Gallium, Germanium und Indium im Rahmen der hydrometallurgischen Zinkgewinnungsprozesse. RWTH Aachen, Dissertation, 1990.
- [47] KE, J.-J.; QIU, R.-Y.; CHEN, C.-Y.: Recovery of metal values from copper smelter flue dust. *Hydrometallurgy* 12(2), 1984, S. 217-224, DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(84\)90035-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(84)90035-5).
- [48] TOMII, K.; TSUCHIDA, H.: Solvent extraction recovery process for indium. United States Patent Nr. 4,292,284, 1981.
- [49] SATO, T.: The extraction of indium(III), lanthanum(III) and bismuth(III) from sulphuric acid solutions by di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 37(6), 1975, S. 1485-1488, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80795-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80795-0).

- [50]SATO, T.; SATO, K.: Liquid-liquid extraction of indium (III) from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy* 30(1), 1992, S. 367-383, DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90094-G](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90094-G).
- [51]LEVIN, I. S.; SHATALOVA, A. A.; AZARENKO, T. G.; VORSINA, I. A.; BURTOVAYA-BALAKIREVA, N. A.; RODINA, T. F.: Concentration and separation of indium, gallium, thallium, antimony and bismuth by extraction with alkylphosphoric acids. *Talanta* 14(7), 1967, S. 801-808, DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(67\)80101-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(67)80101-2).
- [52]KANG, H. N.; LEE, J.-Y.; KIM, J.-Y.: Recovery of indium from etching waste by solvent extraction and electrolytic refining. *Hydrometallurgy* 110(1), 2011, S. 120-127, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.009>.
- [53]SASAKI, Y.; MATSUO, N.; OSHIMA, T.; BABA, Y.: Selective extraction of In(III), Ga(III) and Zn(II) using a novel extractant with phenylphosphinic acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 24(2), 2016, S. 232-236, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.06.001>.
- [54]AVILA RODRIGUEZ, M.; COTE, G.; BAUER, D.: RECOVERY OF INDIUM (III) FROM MIXED HYDROCHLORIC ACID - SULPHURIC ACID MEDIA BY SOLVENT EXTRACTION WITH CYANEX 301®. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10(5), 1992, S. 811-827, DOI: <https://doi.org/10.1080/07366299208918137>.
- [55]PILONE, D.; LUPI, C.: In(III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction. *J. of Environmental Chemical Engineering* 2(1), 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.004>.
- [56]GUPTA, B.; MUDHAR, N.; SINGH, I.: Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272). *Separation and Purification Technology* 57(2), 2007, S. 294-303, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.04.011>.
- [57]LI, X.; DENG, Z.; LI, C.; WEI, C.; LI, M.; FAN, G.; RONG, H.: Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA. *Hydrometallurgy* 156, 2015, S. 1-5, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.003>.
- [58]FLEITLIKH, I. Y.; PASHKOV, G. L.; STOYANOV, E. S.; MAKAROV, I. V.; KHOLKIN, A. I.; NIKIFOROVA, L. K.; GRIGORIEVA, N. A.; PAVLENKO, N. I.; KOLESNICHENKO, G. V.: EXTRACTION OF INDIUM FROM SULFURIC ACID SOLUTIONS BY MIXTURES OF DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHORIC AND OCTANOIC ACIDS. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 20(6), 2002, S. 765-776, DOI: <https://doi.org/10.1081/SEI-120016078>.

- [59]LI, Q.; WENG, S.; WU, J.; ZHOU, N.: Comparative Study on Structure of Solubilized Water in Reversed Micelles. 1. FT-IR Spectroscopic Evidence of Water/AOT/n-Heptane and Water/NaDEHP/n-Heptane Systems. *The Journal of Physical Chemistry B* 102(17), 1998, S. 3168-3174, DOI: <https://doi.org/10.1021/jp972254l>.
- [60]ZHOU, N.; LI, Q.; WU, J.; CHEN, J.; WENG, S.; XU, G.: Spectroscopic Characterization of Solubilized Water in Reversed Micelles and Microemulsions: Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate and Sodium Bis(2-ethylhexyl) Phosphate in n-Heptane. *Langmuir* 17(15), 2001, S. 4505-4509, DOI: <https://doi.org/10.1021/la001313a>.
- [61]QUINN, J. E.: Synergistic solvent extraction of rare earth elements. The University of Melbourne, Dissertation, 2017.
- [62]LI, J.; HUANG, C.; YI, T.; XU, Z.; XU, G.: The structure studies on the extracted complexes of Mono(2-ethylhexyl) 2-ethylhexyl phosphonate with neodymium in hexane solution. *Acta Chim. Sinica* 49(11), 1991, S. 1099-1102.
- [63]KATZIN, L. I.; MASON, G. W.; PEPPARD, D. F.: Infrared spectral observation on the P-O group vibration of some homogeneous series of organic derivatives of P(V). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 34(1), 1978, S. 57-61, DOI: [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(78\)80186-X](https://doi.org/10.1016/0584-8539(78)80186-X).
- [64]PEPPARD, D. F.; FERRARO, J. R.; MASON, G. W.: Preparation, physical properties and infra-red studies of several alkyl and aryl phosphoric acids. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 16(3), 1961, S. 246-256, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(61\)80497-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(61)80497-1).
- [65]THOMAS, L. C.; CHITTENDEN, R. A.: Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds - I The phosphoryl (P-O) group. *Spectrochimica Acta* 20(3), 1964, S. 467-487, DOI: [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80043-6](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80043-6).
- [66]THOMAS, L. C.; CHITTENDEN, R. A.: Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds - II. P-O-(X) bonds. *Spectrochimica Acta* 20(3), 1964, S. 489-502, DOI: [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(64\)80044-8](https://doi.org/10.1016/0371-1951(64)80044-8).
- [67]WANG, J.; XU, S.; LI, L.; LI, J.: Synthesis of organic phosphinic acids and studies on the relationship between their structure and extraction-separation performance of heavy rare earths from HNO₃ solutions. *Hydrometallurgy* 137, 2013, S. 108-114, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.05.010>.

- [68]PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; ANDREJASICH, C. M.: Variation of the pK_A of (X)(Y)PO(OH) with X and Y in 75 and 95 per cent ethanol. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27(3), 1965, S. 697-709, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80275-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80275-5).
- [69]DAASCH, L. W.; SMITH, D. C.: INFRARED SPECTRA OF PHOSPHORUS COMPOUNDS. *Analytical Chemistry* 23(6), 1951, S. 853-868, DOI: <https://doi.org/10.1021/ac60054a008>.
- [70]BELL, J. V.; HEISLER, J.; TANNENBAUM, H.; GOLDENSON, J.: A LINEAR PHOSPHORYL ABSORPTION RELATIONSHIP. *Journal of the American Chemical Society* 76(20), 1954, S. 5185-5189, DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01649a075>.
- [71]YUAN, C. Y.: Chemical structure and properties of rare earth extractants. *Chinese Science Bulletin*. 11, 1977, S. 465-479.
- [72]COX, M.; ELIZALDE, M.; CASTRESANA, J.; MIRALLES, N.: Interfacial properties and metal extraction chemistry of the organophosphorus acids:(RO)₂PO(OH); (RO)RPO(OH); R₂PO(OH). *American Institute of Chemical Engineers Denver*, 1983, S. 268-269.
- [73]Cytex Industries Inc.: Cyanex[®]272 Extractant. 2008.
- [74]QI, D.: Chapter 2 - Extractants Used in Solvent Extraction-Separation of Rare Earths: Extraction Mechanism, Properties, and Features. *Hydrometallurgy of Rare Earths*. 2018, Elsevier, S. 187-389.
- [75]SZYMANOWSKI, J.; COTE, G.; BLONDET, I.; BOUVIER, C.; BAUER, D.; SABOT, J. L.: Interfacial activity of bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid in model liquid-liquid extraction systems. *Hydrometallurgy* 44(1), 1997, S. 163-178, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(96\)00040-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(96)00040-0).
- [76]NILSSON, M.; ZALUPSKI, P. R.; ANTONIO, M. R.: Supramolecular Aspects of Stable Water-In-Oil Microemulsions in Chemical Separations. *Ion Exchange and Solvent Extraction Series* 21, 2013, S. 197-268.
- [77]MORAIS, B. S.; MANSUR, M. B.: Characterisation of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. *Hydrometallurgy* 74(1), 2004, S. 11-18, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.10.013>.

- [78]MIYAKE, Y.; MATSUYAMA, H.; NISHIDA, M.; NAKAI, M.; NAGASE, N.; TERAMOTO, M.: Kinetics and mechanism of metal extraction with acidic organophosphorus extractants (I): Extraction rate limited by diffusion process. *Hydrometallurgy* 24(1), 1990, S. 19-35, DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(90\)90073-B](https://doi.org/10.1016/0304-386X(90)90073-B).
- [79]JUANG, R. S.; CHANG, Y. T.: Kinetics and mechanism for copper (II) extraction from sulfate solutions with bis (2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Industrial & engineering chemistry research* 32(1), 1993, S. 207-213.
- [80]KUNZMANN, M.; KOLARIK, Z.: EXTRACTION OF ZINC(II) WITH DI(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID FROM PERCHLORATE AND SULFATE MEDIA. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 10(1), 1992, S. 35-49, DOI: <https://doi.org/10.1080/07366299208918091>.
- [81]GAONKAR, A. G.; GARVER, T. M.; NEUMAN, R. D.: ¹H-NMR spectroscopic investigation of reversed micellization in metal/organophosphorous surfactant system. *Colloids and Surfaces* 30(2), 1988, S. 265-273, DOI: [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(88\)80129-X](https://doi.org/10.1016/0166-6622(88)80129-X).
- [82]BAUER, K. H.; FRÖMMING, K. H.; FÜHRER, C.: *Pharmazeutische Technologie*. Thieme, 1986, ISBN: 9783136925010.
- [83]GÖKLEN, K. E.; HATTON, T. A.: PROTEIN EXTRACTION USING REVERSE MICELLES. *Biotechnology Progress* 1(1), 1985, S. 69-74.
- [84]QUINTANA, S. S.; DARIO FALCONE, R.; SILBER, J. J.; MOYANO, F.; MARIANO CORREA, N.: On the characterization of NaDEHP/n-heptane nonaqueous reverse micelles: the effect of the polar solvent. *Physical Chemistry Chemical Physics* 17(10), 2015, S. 7002-7011, DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CP05024J>.
- [85]HOAR, T. P.; SCHULMAN, J. H.: Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle. *Nature* 152(3847), 1943, S. 102-103, DOI: <https://doi.org/10.1038/152102a0>.
- [86]WILSON, A. M.; BAILEY, P. J.; TASKER, P. A.; TURKINGTON, J. R.; GRANT, R. A.; LOVE, J. B.: Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chemical Society Reviews* 43(1), 2014, S. 123-134, DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>.
- [87]SVENDSEN, H.; SCHEI, G.; OSMAN, M.: Kinetics of extraction of zinc by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in cumene. *Hydrometallurgy* 25(2), 1990, S. 197-212.

- [88]HUANG, T.-C.; JUANG, R.-S.: Kinetics and mechanism of zinc extraction from sulfate medium with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 19(5), 1986, S. 379-386.
- [89]SZYMANOWSKI, J.; CIERPISZEWSKI, R.: Interfacial activity of acidic organophosphorus extractants and interfacial mechanism of metal extraction. Darmstadt, Steinkopff, 1992, ISBN: 978-3-7985-1680-9, S. 186-189.
- [90]GAONKAR, A. G.; NEUMAN, R. D.: Interfacial activity, extractant selectivity, and reversed micellization in hydrometallurgical liquid/liquid extraction systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 119(1), 1987, S. 251-261, DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90264-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90264-5).
- [91]SCHEFFLER, U.; FINKE, W.; NEUSCHÜTZ, D.: VERARBEITUNG KOMPLEXER, ZINKHALTIGER ROHSTOFFE UNTER EINSATZ DER SOLVENTEXTRAKTION. *Technische Mitteilungen Krupp Forschungsberichte* 45(1), 1985, S. 9-13.
- [92]SAINZ-DIAZ, C. I.; KLOCKER, H.; MARR, R.; BART, H. J.: New approach in the modelling of the extraction equilibrium of zinc with bis-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy* 42(1), 1996, S. 1-11, DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00075-R](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00075-R).
- [93]BRISK, M. L.; MCMANAMEY, W. J.: Liquid extraction of metals from sulphate solutions by alkylphosphoric acids. I. Equilibrium distributions of copper, cobalt and nickel with di-(2-ethyl hexyl) phosphoric acid. *Journal of Applied Chemistry* 19(4), 1969, S. 103-108, DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.5010190403>.
- [94]KOMASAWA, I.; OTAKE, T.; HATTORI, I.: EXTRACTION OF NICKEL AND COBALT WITH 2-ETHYLHEXYL-PHOSPHONIC ACID MONO-2-ETHYLHEXYL ESTER. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 16(3), 1983, S. 210-217, DOI: <https://doi.org/10.1252/jcej.16.210>.
- [95]VOSTAL, R.; ŠINGLIAR, U.; FRÖHLICH, P.: Gewinnung von Indium aus extrem verdünnten Lösungen. *Chemie Ingenieur Technik* 89(1-2), 2017, S. 135-143, DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201600117>.
- [96]PETROSYANTS, S. P.; ILYUKHIN, A. B.: Indium(III) coordination compounds. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 56(13), 2011, S. 2047-2069, DOI: <https://doi.org/10.1134/s0036023611130055>.

- [97]ASHWORTH, C.; FRISCH, G.: Complexation Equilibria of Indium in Aqueous Chloride, Sulfate and Nitrate Solutions: An Electrochemical Investigation. *Journal of Solution Chemistry* 46(9), 2017, S. 1928-1940, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0675-y>.
- [98]SCHULZE, M.: Systematische und analytische Studien zu ausgewählten Wirt-Gast-Komplexen und selbstorganisierenden Systemen. TU Bergakademie Freiberg, Dissertation, 2018.
- [99]KOLARIK, Z.: Critical evaluation of some equilibrium constants involving acidic organophosphorus extractants. 54, 1982, S. 2593.
- [100]HESSE, M.: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie : 114 Tabellen. Stuttgart: Thieme, 2012, ISBN: 9783135761084.
- [101]THOMAS, L. C.; CHITTENDEN, R. A.; HARTLEY, H. E. R.: Hydrogen Bonding in Alkyl Phosphonic and Alkyl Phosphonothionic Acids. *Nature* 192, 1961, S. 1283, DOI: <https://doi.org/10.1038/1921283a0>.
- [102]BELLAMY, L. J.: *Organo-Phosphorus Compounds. The Infra-red Spectra of Complex Molecules*. 1975, Springer Netherlands: Dordrecht, S. 347-365.
- [103]SOCRATES, G.: *Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts*. Chichester: Wiley, 2010, ISBN: 9780470093078.
- [104]RAMACHANDRA REDDY, B.; NEELA PRIYA, D.; RAJESH KUMAR, J.: Solvent extraction of cadmium (II) from sulphate solutions using TOPS 99, PC 88A, Cyanex 272 and their mixtures. *Hydrometallurgy* 74(3), 2004, S. 277-283, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.06.001>.
- [105]STASZAK, K.; PROCHASKA, K.: Investigation of the interaction in binary mixed extraction systems by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). *Hydrometallurgy* 90(2), 2008, S. 75-84, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.09.001>.
- [106]ISLAM, M. B.; HAQUE, M. Z.; ISLAM, N. S.: Studies on Cyanex-272 Complexes of Mg(II), Ca(II) and Fe(III). *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research* 42(4), 2007, S. 475-482, DOI: <https://doi.org/10.3329/bjsir.v42i4.756>.

- [107]CHOLICO-GONZALEZ, D.; AVILA-RODRIGUEZ, M.; COTE, G.; CHAGNES, A.: Chemical properties of trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid mixtures: Interaction study by FT-IR and NMR spectroscopies. *Journal of Molecular Liquids* 187, 2013, S. 165-170, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.06.013>.
- [108]SATO, T.; NAKAMURA, T.: The complexes formed in the divalent transition metal-sulphuric acid-di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid extraction systems-cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 34(12), 1972, S. 3721-3730, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80017-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80017-4).
- [109]FERRARO, J. R.; PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.: Physical studies of organophosphorus acids of the type (RO)PO(OH)₂ and (R)PO(OH)₂. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 27(9), 1965, S. 2055-2063, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80062-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80062-8).
- [110]PEPPARD, D. F.; FERRARO, J. R.; MASON, G. W.: Hydrogen bonding in organophosphoric acids. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 7(3), 1958, S. 231-244, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(58\)80075-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(58)80075-5).
- [111]FERRARO, J. R.; PEPPARD, D. F.: Structural Aspects of Organophosphorus Extractants and Their Metallic Complexes as Deduced from Spectral and Molecular Weight Studies. *Nuclear Science and Engineering* 16(4), 1963, S. 389-400, DOI: <https://doi.org/10.13182/NSE63-A26550>.
- [112]PEPPARD, D. F.; FERRARO, J. R.: The preparation and infra-red absorption spectra of several complexes of bis-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 10(3), 1959, S. 275-288, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80121-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80121-4).
- [113]SAINZ-DIAZ, C. I.; GALVEZ-RUANO, E.; HERNANDEZ-LAGUNA, A.; BELLANATO, J.: Synthesis, molecular structure, and spectroscopical properties of alkenylphosphonic derivatives. 1. Vinyl-, propenyl-, (bromoalkenyl)-, and (cyanoalkenyl) phosphonic compounds. *The Journal of Organic Chemistry* 60(1), 1995, S. 74-83.
- [114]OOI, K.; TASAKI-HANDA, Y.; ABE, Y.; WAKISAKA, A.: Lanthanide ion exchange properties of a coordination polymer consisting of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and trivalent metal ions (Ce³⁺, Fe³⁺, or Al³⁺). *Dalton Transactions* 43(12), 2014, S. 4807-4812, DOI: <https://doi.org/10.1039/C3DT53407C>.

- [115] FERRARO, J. R.; HERLINGER, A. W.; CHIARIZIA, R.: Correlation of the asymmetric and symmetric POO- frequencies with the ionic potential of the metal ion in compounds of organophosphorous acid extractants: A short review. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 16(3), 1998, S. 775-794, DOI: <https://doi.org/10.1080/07366299808934552>.
- [116] LECLERC, E.; GUILLAUMONT, D.; GUILBAUD, P.; BERTHON, L.: Mass spectrometry and theoretical investigation of di-alkylphosphoric acid–lanthanide complexes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 96, 2008, S. 85.
- [117] CARSON, I.; TASKER, P. A.; LOVE, J. B.; MOSER, M.; FISCHMANN, A. J.; JAKOVLJEVIC, B.; SODERSTROM, M. D.; MORRISON, C. A.: The Supramolecular and Coordination Chemistry of Cobalt(II) Extraction by Phosphinic Acids. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2018(13), 2018, S. 1511-1521, DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201701473>.
- [118] MARIE, C.; HISCOX, B.; NASH, K. L.: Characterization of HDEHP-lanthanide complexes formed in a non-polar organic phase using ³¹P NMR and ESI-MS. *Dalton Transactions* 41(3), 2012, S. 1054-1064, DOI: <https://doi.org/10.1039/C1DT11534K>.
- [119] SCHARF, C.: Solventextraktion von seltenen Erden Elementen aus wässrigen chloridischen Lösungen mit Di-(2-ethylhexyl)phosphorsäure als Extraktionsmittel. TU Clausthal, Dissertation, 2004.
- [120] SELLA, C.; BAUER, D.: Diphasic acido-basic properties of organophosphorus acids. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 6(5), 1988, S. 819-833, DOI: <https://doi.org/10.1080/07366298808917967>.
- [121] CARBOSYNTH LIMITED: Spezifikation: 2-Ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester FE30162.V03Spec. 30.07.2018.
- [122] ZEEMAN, P.: Ueber einen Einfluss der Magnetisierung auf die Natur des von einer Substanz emittierten Lichtes. *Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin*, 1896, S. 128-130.
- [123] HASAN, M.; HIRAY, A. P.; KADAM, U. B.; SHIRUDE, D. F.; KURHE, K. J.; SAWANT, A. B.: Densities, Viscosities, Speeds of Sound, FT-IR and ¹H-NMR Studies of Binary Mixtures of n-Butyl Acetate with Ethanol, Propan-1-ol, Butan-1-ol and Pentan-1-ol at 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15 K. *Journal of Solution Chemistry* 40(3), 2011, S. 415-429, DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-011-9657-7>.

- [124]National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
SDBS-7776 bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate.
<https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?sdfsno=7776>.
Aktualisierungsdatum: 02.01.2019.
- [125]DALAI, B.; DASH, S. K.; SINGH, S. K.; SWAIN, B. B.: ¹H NMR and acoustic response of binary mixtures of an organophosphorous extractant with 1-alkanols (C1–C4, C8). *Journal of Molecular Liquids* 208, 2015, S. 151-159,
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.04.026>.
- [126]ANNAM, S.; GOPAKUMAR, G.; BRAHMMANANDA RAO, C. V. S.; SIVARAMAN, N.; SIVARAMAKRISHNA, A.; VIJAYAKRISHNA, K.: Extraction of actinides by Tri-n-butyl phosphate derivatives: Effect of substituents. *Inorganica Chimica Acta* 469, 2018, S. 123-132, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.048>.
- [127]ALFAAESAR: Certificate of analysis Bis(2-ethylhexyl) phosphate.
uk.vwr.com/assetsvc/asset/en_GB/id/18850869/contents.
Aktualisierungsdatum: 12.2016.
- [128]BERGER, S.; BRAUN, S.; KALINOWSKI, H. O.: NMR-Spektroskopie der Nichtmetalle Band 3. 31P-NMR-Spektroskopie. 1993, ISBN: ISBN 3-13-769201-3.
- [129]HARADA, T.; SMUTZ, M.: Extraction of yttrium in the system YCl₃-HCl-H₂O di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 32(2), 1970, S. 649-662, DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80275-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80275-5).
- [130]TRIFONOV, Y. I.; LEGIN, E. K.; SUGLOBOV, D. N.: STRUCTURE OF NEODYMIUM DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHATE AND REACTIONS WITH GASEOUS AMMONIA. *Soviet radiochemistry* 29, 1987, S. 709-714.
- [131]ANTICÓ, E.; MASANA, A.; HIDALGO, M.; SALVADÓ, V.; IGLESIAS, M.; VALIENTE, M.: Solvent extraction of yttrium from chloride media by di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in kerosene. Speciation studies and gel formation. *Analytica Chimica Acta* 327(3), 1996, S. 267-276,
DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00103-1](https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00103-1).
- [132]SIASIOS, G.; TIEKINK, E. R. T.: Crystal structure of diphenylphosphinic acid (redetermination at 173 K), C₁₂H₁₁O₂P. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 209, 1994, S. 547.

- [133] CARSON, I.; HEALY, M. R.; DOIDGE, E. D.; LOVE, J. B.; MORRISON, C. A.; TASKER, P. A.: Metal-binding motifs of alkyl and aryl phosphinates; versatile mono and polynucleating ligands. *Coordination Chemistry Reviews* 335, 2017, S. 150-171, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.11.018>.
- [134] ZHU, T.: A structure parameter characterizing the steric effect of organophosphorous acid extractants. *Solvent Extraction Research and Development, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC 2002*, S. 85-94.
- [135] TURKINGTON, J. R.; BAILEY, P. J.; LOVE, J. B.; WILSON, A. M.; TASKER, P. A.: Exploiting outer-sphere interactions to enhance metal recovery by solvent extraction. *Chemical Communications* 49(19), 2013, S. 1891-1899, DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CC37874D>.
- [136] GANNAZ, B.; ANTONIO, M. R.; CHIARIZIA, R.; HILL, C.; COTE, G.: Structural study of trivalent lanthanide and actinide complexes formed upon solvent extraction. *Dalton Transactions*(38), 2006, S. 4553-4562, DOI: <https://doi.org/10.1039/B609492A>.
- [137] SATO, H.; MATSUDA, R.; MIR, M. H.; KITAGAWA, S.: Photochemical cycloaddition on the pore surface of a porous coordination polymer impacts the sorption behavior. *Chemical Communications* 48(64), 2012, S. 7919-7921, DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CC31083J>.
- [138] LEE, J. Y.; FARHA, O. K.; ROBERTS, J.; SCHEIDT, K. A.; NGUYEN, S. T.; HUPP, J. T.: Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews* 38(5), 2009, S. 1450-1459, DOI: <https://doi.org/10.1039/B807080F>.
- [139] BATTEN, S. R.; NEVILLE, S. M.; TURNER, D. R.: Chapter 10: Porous Coordination Polymers. *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*. 2009, The Royal Society of Chemistry, S. 313-344.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die durch ihre Unterstützung einen besonderen Anteil am Zustandekommen dieser Dissertation haben.

Herrn Prof. Dr. Michael Stelter danke ich herzlichst für die Betreuung und die Unterstützung dieser Dissertation sowie für die Überlassung dieses interessanten Themas. Mein Dank schließt ebenso die Zeit der zuvor betreuten Diplomarbeit mit ein.

Herrn Prof. Dr. Karsten Gloe danke ich herzlichst für die zahlreichen Ratschläge und die vielen wissenschaftlichen und konstruktiven Diskussionen.

Bei den Mitarbeitern des Helmholtz-Instituts Freiberg für Ressourcentechnologie möchte ich mich für die stets angenehme und herzliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Ein besonderer Dank gilt dabei den Mitarbeitern der Abteilung Metallurgie und Recycling, welche mich durch zahlreiche Anregungen und Hinweise stetig unterstützt haben. Insbesondere möchte ich Frau Stefanie Schubert für die unzähligen Probenanalysen danken. Hervorheben möchte ich hier außerdem Herrn Dr. Norman Kelly, der zu jeder Zeit durch offene Diskussionen meine Arbeit unterstützt hat.

Herrn Dr. Peter Kaden danke ich herzlich für die Einarbeitung in die NMR-Spektroskopie sowie die zahlreichen Diskussionen. Gleichzeitig danke ich herzlich Herrn Dr. Harald Förstendorf für die durchgeführten IR-Messungen sowie Herrn Dr. Ingmar Bauer für die durchgeführten ESI-MS-Messungen. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dr. Paul Chekhonin für die Arbeiten am REM.

Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) sei für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Kooperationsprojektes „Anwendung der Solventextraktion und Ionometallurgie als innovative Verwertungstechnologien zur Mitgewinnung von Indium, Gallium, Zinn und Blei aus zink- und kupferhaltigen Flugstäuben“ gedankt.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Gunther Pieplow für das entgegengebrachte Vertrauen sowie die zwischenzeitliche finanzielle Unterstützung.

Abschließend danke ich auch meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und den guten Zuspruch während der gesamten Promotionszeit.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr.-Ing. M. Stelter

Prof. Dr. K. Gloe

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Datum, Ort

Unterschrift

Anhang

A Untersuchung der Beladung der organischen Phase durch Variation des Phasenverhältnisses a/o beim pH-Wert 0,4

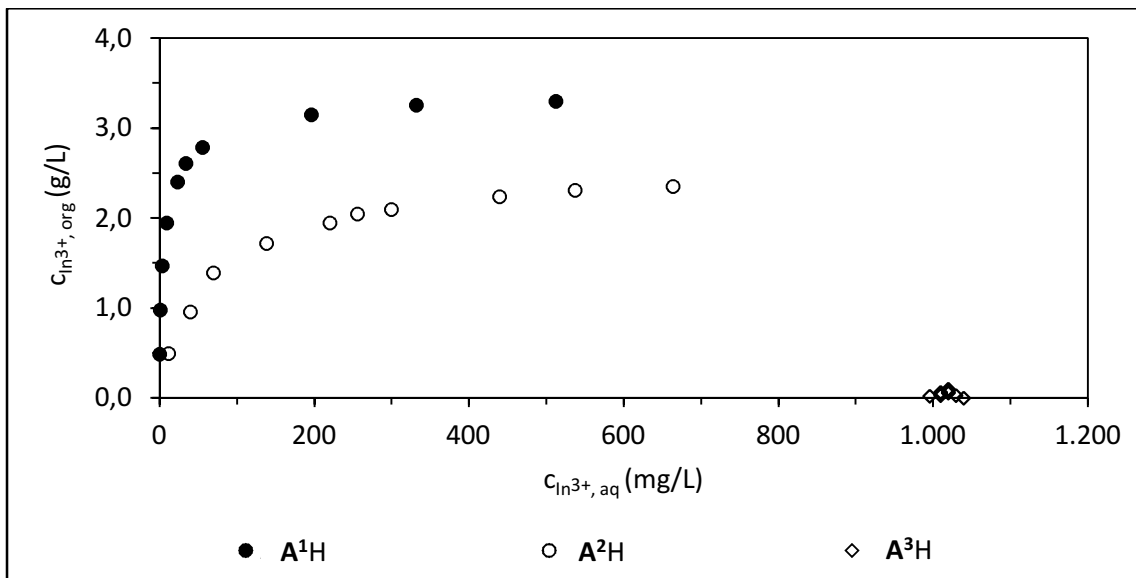


Abbildung 44: Extraktionsisotherme für 0,2 M Extraktionsmittel gelöst in Kerosin.
Bedingungen: $c_{\text{aq}} = 1,0 \text{ g/L In(III)}$ im Sulfatsystem; $c_{\text{org}} = 0,2 \text{ M A}^1\text{H}$ in Kerosin;
pH 0,4; a/o = 0,5/1 bis 40/1 (v/v); Gesamtvolumen 10 mL; t = 10 min; T = $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

B IR-Spektrum der in Kerosin gelösten A³H-Verbindung in Gegenwart von In(III)

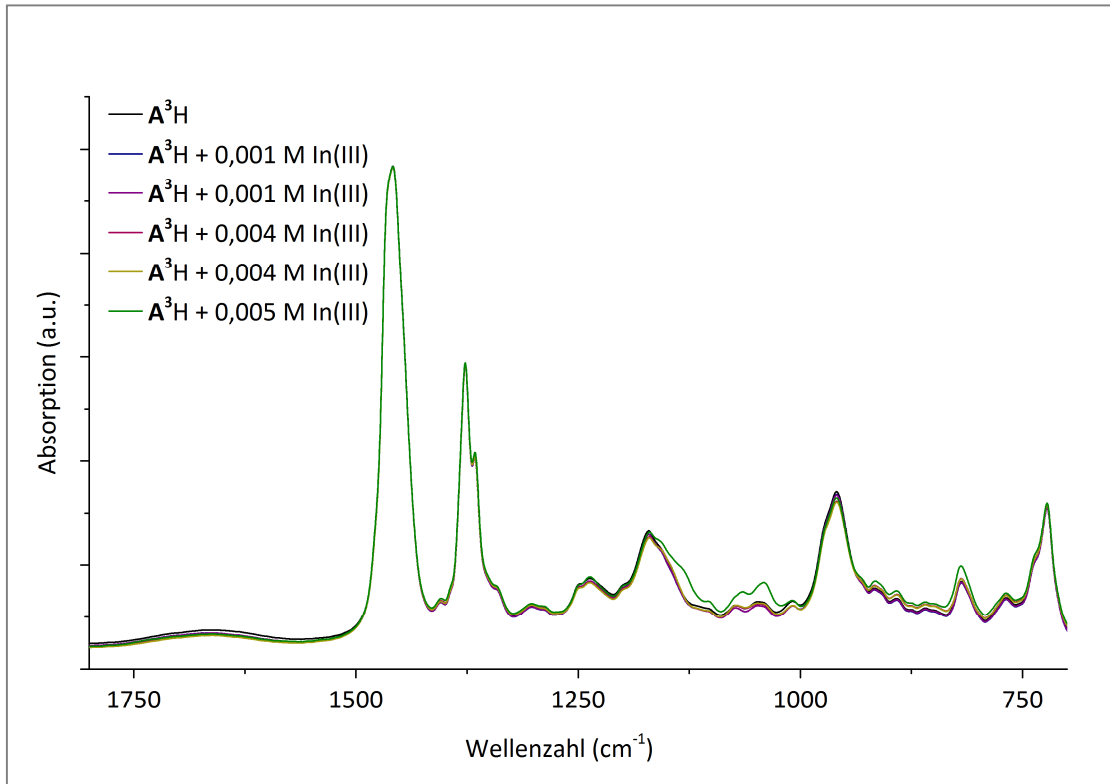


Abbildung 45: IR-Spektren 0,2 M A³H gelöst in Kerosin mit 0,005 M In(III).
Bereich 1800-700 cm⁻¹

C ESI-MS-Spektrum

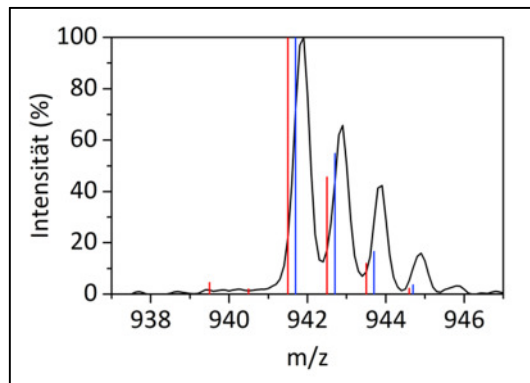


Abbildung 46: ESI-MS-Spektrum $\mathbf{A}^2\mathbf{H}$ gelöst in Kerosin in Gegenwart von In(III).
Vergleich Isotopenmuster Trimer $[(\mathbf{A}^2\mathbf{H})_3 + \text{Na}]^+$ oder vermeintliche In(III)-Spezies

D ^{31}P NMR-Spektrum von A^3H

Das Ergebnis der ^{31}P NMR-spektroskopischen Untersuchung von A^3H ist in Abbildung 47 dargestellt. Bei einer chemischen Verschiebung von 49,25 ppm ist das Hauptsignal der Probe zu erkennen. Eine Vergrößerung dieses Bereichs zeigt, dass es sich bei dem Signal um ein Duplett handelt, wobei vermutlich Monomer und Dimer der Hauptkomponente A^3H detektiert wurden.

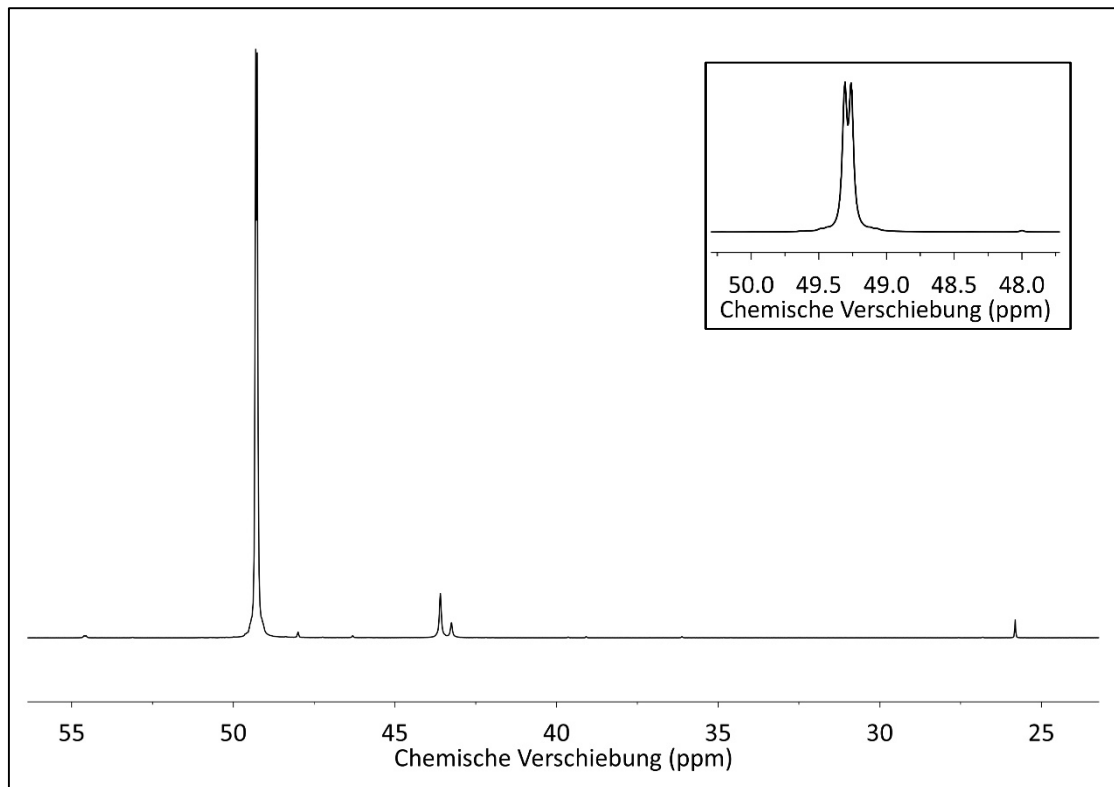


Abbildung 47: ^{31}P NMR-Spektrum von A^3H inkl. Vergrößerung Bereich 48-50 ppm.

E EDX-Spektrum der Analyse für Indium und Phosphor

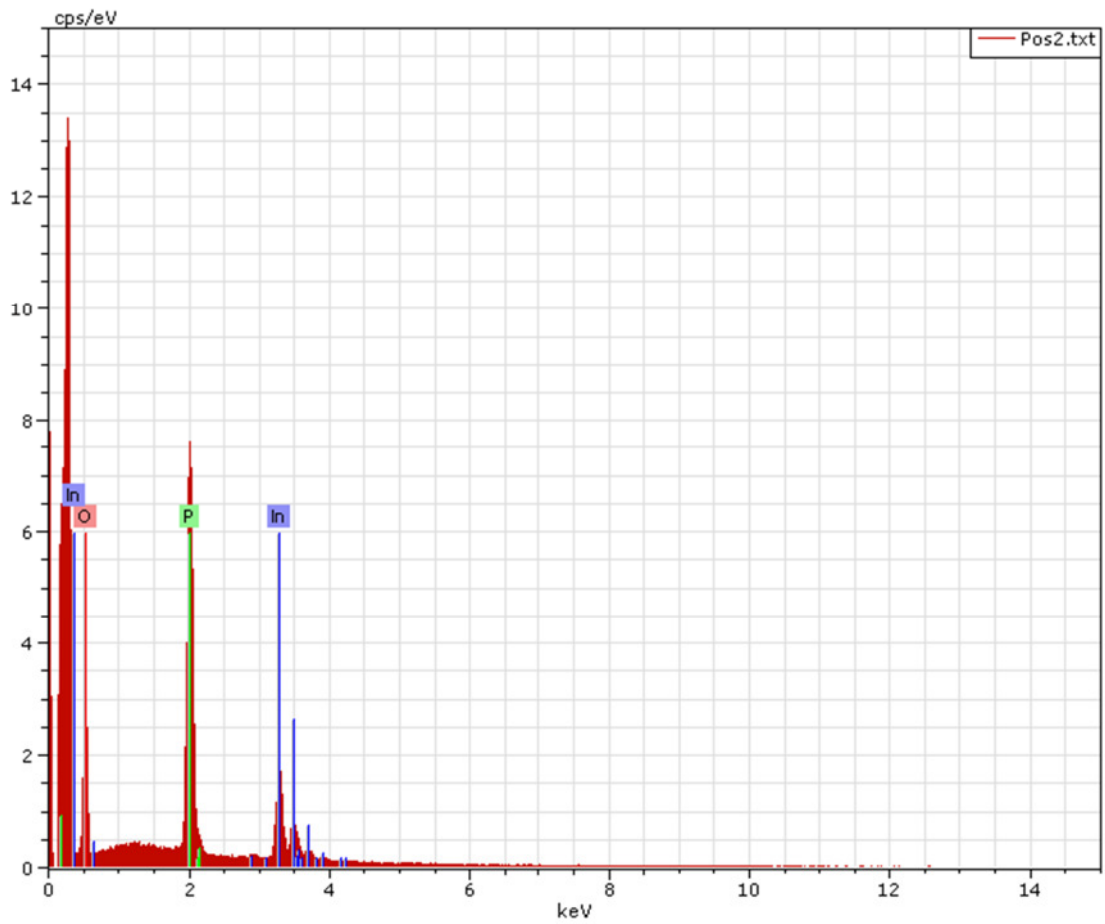


Abbildung 48: EDX-Spektrum Feststoffprobe A^3H in Gegenwart von $In(III)$.
Atomverhältnis P:In von 3:1.

