

Bestimmung der Löslichkeit von Metallchelaten in überkritischem
Kohlendioxid

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl. Chem. André Wolf

aus Rodewisch

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität-Gesamthochschule Siegen

Siegen 1999

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Überkritische Fluide	3
1.1.1	Historisches	3
1.1.2	Anwendung	4
1.2	Chelate	5
1.2.1	Dithiocarbamate	6
1.2.2	β -Diketonate	7
1.2.3	Thioglykolate	9
1.3	Zielsetzung	9
2	Stand der Forschung	12
3	Lösungsmittel	14
3.1	Physikalische und chemische Wechselwirkungen	14
3.2	Definition der Polarität	15
3.3	Das Molekül in der Solvathülle	16
3.3.1	Reaktionsfeld nach ONSAGER	16
3.3.2	Erweiterungen der ONSAGERSchen Theorie	17
3.3.3	REDDOCHS und KONISHIS „Discrete dipole model“	18
3.4	Grundlagen zum Thema „Löslichkeit“	18
3.4.1	Vergleich mit Flüssigkeiten	18
3.4.2	Löslichkeit in überkritischen Fluiden	19
4	Präparationen	20
4.1	Darstellung der Diisopropyldithiocarbamate	20
4.1.1	Darstellung von Na-Diisopropyldithiocarbat (Na DPDC)	20
4.1.2	Ligand-Stammlösung	21
4.1.3	Darstellung von Palladium(II)diisopropyldithiocarbat $\text{Pd}[\text{DPDC}]_2$	21
4.1.4	Darstellung von Blei(II)diisopropyldithiocarbat $\text{Pb}[\text{DPDC}]_2$	22
4.1.5	Darstellung von Rhodium(III)diisopropyldithiocarbat $\text{Rh}[\text{DPDC}]_3$	22
4.2	Darstellung der Methylthioglykolate	23
4.2.1	Darstellung von Blei(II)methylthioglykolat	23
4.2.2	Darstellung von Palladium(II)methylthioglykolat	24
4.2.3	Darstellung von Rhodium(III)methylthioglykolat	25
4.3	Darstellung der Tetramethylheptandionate	26
4.3.1	Darstellung von 2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion	26
4.3.2	Darstellung von Palladium-bis-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion	27
4.3.3	Darstellung von Blei-bis-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion	28
4.3.4	Darstellung von Rhodium-tris-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion	29
5	Identifizierungen	31
5.1	Identifizierung von Na-Diisopropyldithiocarbat	31
5.1.1	^1H -NMR von Na-Diisopropyldithiocarbat	31
5.2	Identifizierung der Diisopropyldithiocarbat-Chelate	31
5.2.1	Elementaranalyse	31
5.2.2	^1H -NMR-Spektroskopie der Chelat-Lösungen	32
5.2.3	UV/VIS-Spektroskopie	33
5.2.4	IR-Spektren der Chelate	34
5.2.5	Röntgenanalyse der Dithiocarbamate	35
5.3	Identifizierung der Methylthioglykolat-Chelate	39
5.3.1	Elementaranalyse	39

5.3.2	¹ H-NMR-Spektroskopie	40
5.3.3	UV/VIS-Spektroskopie	41
5.3.4	IR-Spektroskopie	42
5.3.5	Röntgenanalyse der MTG Chelate	43
5.4	Identifizierung der 2,2,6,6-Tetramethylheptandionchelate	44
5.4.1	Elementaranalyse	44
5.4.2	¹ H-NMR-Spektroskopie	45
5.4.3	UV/VIS-Spektroskopie	45
5.4.4	IR-Spektroskopie	45
5.4.5	Röntgenanalyse der THD Chelate	47
6	Experimenteller Teil	51
6.1	Aufbau der Messapparatur	52
6.1.1	Modifikation der Apparatur	53
6.2	Equilibrierung	55
6.3	Löslichkeitsbestimmung	56
6.3.1	Schaltzeitkinetik	63
6.3.2	Einfluß der Flußrate	65
6.4	Kalibrierung der Apparatur	67
7	Ergebnisse	70
7.1	Löslichkeit der DPDC Chelate	72
7.1.1	Löslichkeit des Palladium DPDC	73
7.1.2	Löslichkeit des Rhodium DPDC	75
7.1.3	Löslichkeit des Blei DPDC	77
7.2	Löslichkeit der DPDC Chelate im Vergleich	79
7.3	Löslichkeit der THD Chelate	82
7.3.1	Löslichkeit von Palladium THD	82
7.3.2	Löslichkeit von Rhodium THD	85
7.4	Löslichkeit der THD Chelate im Vergleich	87
7.5	Löslichkeit der MTG Chelate	90
7.5.1	Löslichkeit von Palladium MTG	91
7.5.2	Löslichkeit von Rhodium MTG	93
7.6	Löslichkeit der MTG Chelate im Vergleich	95
8	Zusammenfassung und Ausblick	99
9	Abbildungs-, Gleichungs- und Tabellenverzeichnis	101
10	Index	103
11	Literatur	104
12	Anhang	107

1 Einleitung

1.1 Überkritische Fluide

1.1.1 Historisches

Bereits 1860 begann der englische Chemiker und Mediziner THOMAS ANDREWS (1813-1885) seine grundlegenden Untersuchungen zur Kompressibilität von Gasen[1]¹. Dabei waren für ihn insbesondere die Phasenübergänge zwischen flüssigem und gasförmigem Aggregatzustand von Interesse.

Im Zuge seiner Untersuchungen über Kohlendioxid entdeckte er 1863 so auch, daß die Trennlinie zwischen Flüssigkeit und Gas bei 31°C und erhöhtem Druck verschwindet. Weitere systematische Untersuchungen ergaben, daß ein Gas bei Temperaturen oberhalb eines bestimmten Punktes nicht mehr durch eine einfache Druckerhöhung verflüssigt werden kann. Dieser Punkt wurde von ANDREWS 1866 als der *kritische Punkt* definiert.

Noch im gleichen Jahr stellte er die These auf, daß die Gase Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasserstoff, welche bislang als permanent bzw. unkondensierbar (*incoercibel*) gegolten hatten, ebenfalls verfestigt und verflüssigt werden können.

Ihre Fortsetzung fanden die Untersuchungen zum Verhalten von Substanzen am kritischen Punkt bei dem Engländer JAMES B. HANNAY (1855-1931). Dieser gelangte zu einer Vorstellung über die Bedeutung des kritischen Verhaltens und führte zusammen mit J. HOGARTH erstmals Untersuchungen bezüglich der Lösungseigenschaften überkritischer Fluide durch.² Dabei ermittelten die beiden Wissenschaftler für anorganische Salze in überkritischem Ethanol eine höhere Konzentration, als es dem bloßen Dampfdruck der Salze entsprach.

Bereits wenige Jahre später war JOHANNES DIDERIK VAN DER WAALS (1837-1923) in der Lage, die kritischen Phänomene theoretisch zu erklären. In seiner 1873 erschienenen Dissertation „Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ veröffentlichte er die nach ihm benannten Gleichungen, in welchen er die Abweichung realer Gase vom idealen Verhalten durch den Einfluß zwischenmolekularer Kräfte begründet. Weiterentwickelt wurde diese Vorstellung im Gesetz der korrespondierenden Zustände, welches die Wirkung der Molekularkräfte in Fluiden genauer beschreibt.

¹ Andrews, T.: Trans. Roy. Soc. (London) **A159** 547 (1869) [1] – Die Nummer hinter den Angaben verweist auf die entsprechende Stelle im Literaturverzeichnis im Anhang.

² Hannay, J. B.; Hogarth, J.: Proc. Roy. Soc. (London) **29** 324-326 (1879) [2]

VAN DER WAALS' Theorie war von grundlegender Bedeutung für weiterführende Arbeiten auf dem Gebiet der Phasengleichgewichtsthermodynamik - so etwa zur Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums durch JAMES DEWAR und HEIKE KAMMERLINGH ONNES. Allerdings fanden die überkritischen Fluide desweiteren bis in die vierziger Jahre keine praktische Anwendung, sondern erlangten erst nach der Verbesserung der Hochdrucktechnik erneute Bedeutung. Ab diesem Zeitpunkt erfolgten vermehrt Untersuchungen zu den hervorragenden Lösungs- und Transporteigenschaften der überkritischen Fluide, aus welchen sich auch die beide heute wichtigen Anwendungsgebiete dieser Stoffe erklären. Auf diese Formen der praktischen Anwendung soll im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden.

1.1.2 Anwendung

Eines der Hauptanwendungsgebiete der überkritischen Fluide im analytischen Bereich ist *die Supercritical Fluid Chromatography (SFC)*, bei der die Fluide als mobile Phase zur chromatographischen Trennung eingesetzt werden. Diese Methode liefert hervorragende Ergebnisse bei der Pestizidanalytik. So können z.B. Pyrethrine – insektizid wirkende Stoffe aus der Chrysantheme, deren Thermolabilität eine GC Analyse erschwert - mittels SFC vollständig getrennt werden.³

Ein weiterer Vorteil der SFC gegenüber der GC besteht darin, daß bei der erst genannten Methode schwerflüchtige oder nichtflüchtige Substanzen, - einschließlich der Oligomeren und der Polymeren - untersucht werden können. Gegenüber der HPLC zeichnet sich die SFC auf Grund der niedrigeren Viskosität und den höheren Diffusionskoeffizienten durch eine schnellere und effizientere Trennung unter vergleichbaren Bedingungen aus. Ferner ist die Abtrennung der mobilen Phase von den Analyten nach erfolgter Chromatographie im Vergleich zur HPLC weniger problematisch.

Auch bei der Extraktion als Probenvorbereitungsmethode für die Analytik fällt die Wahl immer häufiger auf überkritische Fluide als Lösungsmittel.⁴ Dabei wird die einfache Variierbarkeit der Dichte überkritischer Fluide durch Druck und Temperaturänderung ausgenutzt. Das Lösungsvermögen, das eng mit der Dichte verknüpft ist, kann so auf das Extraktionsgut „zugeschneidert“ werden. Die besonderen Vorteile dieser Extraktionsmethode liegen darin, daß der Extrakt nach der Extraktion auf einfache Weise wieder vollständig vom Fluid getrennt werden kann, und daß in der Regel auch bei niedriger Temperatur gute Extraktionsausbeuten

³ B. Wenclawiak, A. Otterbach, M. Krappe, J. Chromatogr. A, 799, 265-273, (1998) [3]

erzielt werden. Die Möglichkeiten einer Methode bei niedrigen Temperaturen spielen besonders bei der Gewinnung wertvoller Rohstoffe durch Naturstoffextraktion eine Rolle. Dabei kann die Selektivität des Lösungsmittels durch den Zusatz sog. Modifier gesteuert werden. Im großtechnischen Maßstab kommt die SFE bei der Entkoffeinierung von Kaffee⁵ und Tee sowie bei der Gewinnung von Hopfenextrakten, ätherischen Ölen und Aromastoffen für die Lebensmittelindustrie zum Einsatz. Dabei wird Kohlendioxid als überkritisches Fluid verwendet, da dieses - neben vielen anderen Vorzügen – lebensmittelecht ist.

Bei der Herstellung supraleitender Schichten bedient man sich in zunehmenden Maße der überkritischen Fluide als Lösungsmittel für die Ausgangssubstanzen. Die Metallionen werden dabei - als Chelate komplexiert - im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis eingewogen und im Fluid gelöst. Die Entspannung der Chelatlösung erfolgt anschließend auf eine stark beheizte Fläche, auf der sich die Chelate zersetzen und danach über die Technik der *Chemical Vapor Deposition* (CVD) oxidische, supraleitende Festkörper in dünnen Schichten bilden.⁶

1.2 Chelate

Unter Chelatisierung versteht man allgemein die Reaktion von einem organischen Molekül mit mindestens zwei funktionellen Gruppen als Elektronendonator und einem Metallion als Elektronenakzeptor. Die Chelatbildung kann als Reaktion einer Lewis-Säure (Metallion) mit einer Lewis-Base (Ligand) aufgefaßt werden. Nach dem Konzept von Pearson kann man sowohl Lewis-Säuren als auch Lewis-Basen in „hart“ und „weich“ aufteilen. Weiche Basen als Ligandatome bilden nur mit weichen Säuren stabile Komplexe, harte Basen analog dazu nur mit harten Säuren. Schwermetallionen bilden als weiche Lewis-Säuren mit Dithiocarbamaten schwerlösliche Chelate. Die Schwefel-Ligandatome übernehmen dabei als weiche Lewis-Basen die Elektronendonator-Funktion. Die Löslichkeit der Chelate in Wasser ist vergleichbar mit der von Schwermetallsulfiden. Durch die aliphatischen Reste des Liganden erhalten die Chelate eine gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

⁴ A.Otterbach, B. Wenclawiak, S. Schwab, U. Oestreich, Tag. Bd. 2. Anwendertreffen SFE-SFC-XSE. (1997).[4]

⁵ K. Zosel, Angew. Chem. **90** 748-755 (1978) [5]

⁶ B. Schulte, B.C. Richards, S.L. Cook, J. of Alloys and Compounds, **251**, 360-365, (1997) [6]

1.2.1 Dithiocarbamate

Bereits 1908 berichtet M. Delépine über die Anwendung von Dithiocarbamaten in der analytischen Chemie zur Bestimmung von Kupfer⁷. Große Bedeutung erlangten diese Stoffe jedoch erst ab 1950 durch systematische Untersuchungen der zahlreichen Dialkylderivate und der Anwendung bei der Spurenelementanalyse⁸.

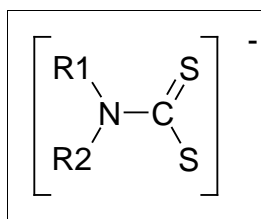


Abbildung 1: Struktur der Dialkyldithiocarbamate

Heute bietet sich mit den Dithiocarbamaten eine Substanzgruppe an, mit der es möglich ist, mehrere Elemente in einem Analysengang selektiv zu bestimmen (Mullelement-analyse). Grundlage dafür ist die Bildung von im wäßrigen Medium schwerlöslichen Chelaten, die sich mit den gängigen unpolaren Lösungsmitteln vollständig extrahieren und z.T. flüssig- sowie gaschromatographisch trennen lassen. Außerdem zeigen einige Dithiocarbamate eine fungizide Wirkung und werden als Vulkanisationsinitiatoren verwendet⁹.

Carbamate sind Salze der disubstituierten Carbaminsäure, welche als freie Säure selbst nicht bekannt ist. Die Darstellung der Dithiocarbamate (Dtc) erfolgt durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff mit aliphatischen oder aromatischen Aminen. Die korrespondierenden Alkali-metallsalze erhält man, indem Alkalihydroxide als Protonenakzeptoren verwendet werden.

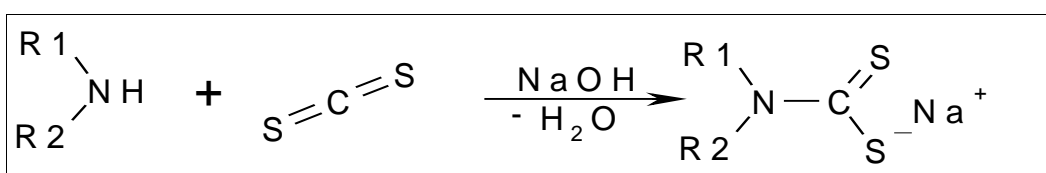


Abbildung 2: Bildungsreaktion der Dithiocarbamate

⁷ M. Delépine, Bull. Soc. Chem., **4**, 652 (1908) [7]

⁸ K. Gleu, R. Schwab, Angew. Chem., **62**, 320 (1950) [8]

⁹ D. Coucouvanis, Prog. in Inorg. Chem., **11**, 233 (1970) [9]

In saurer Lösung verläuft die Bildungsreaktion rückläufig. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist stark vom pH-Wert, der Temperatur und der Art der Substituenten R_1 und R_2 abhängig^{9,10}.

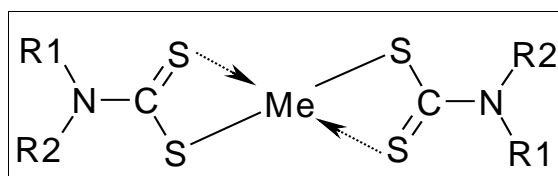


Abbildung 3: Chelatisierung eines Metallions mit Dithiocarbamaten

Sind R_1 und R_2 unterschiedlich, so bilden sich zwei stereoisomere Chelate. Die Natur der Substituenten am Stickstoff entscheidet auch über die Ausbildung einer partiellen Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, die gerade bei aromatischen Resten besonders ausgeprägt ist.

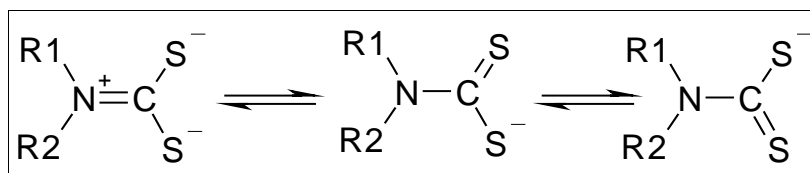


Abbildung 4: Resonanzformen der Dithiocarbamate

1.2.2 β -Diketonate

Combes¹¹ setzte 1887 als erster Acetylaceton als zweizähligen Liganden für die Chelatisierung von Alkali und Erdalkalimetallen ein. Heute finden die Metall- β -diketonate vielfältige Verwendung in Industrie und Medizin. Haupteinsatzgebiet der Diketonate ist dabei die Kunststoffindustrie, die insbesondere Nebengruppenmetallacetylacetonate als Polymerisationskatalysatoren verwendet. Bei der Edelmetallgewinnung sowie beim Recycling dieser wertvollen Elemente werden β -Diketone als Liganden für die Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzt¹². In der Kernresonanzspektroskopie verwendet man Diketonate der Lanthaniden, wie zum Beispiel das $\text{Eu}[\text{fod}]_3$ als „Lanthanidenshiftreagenz“ auch – nach dem Entdecker dieser Verbindung – „Sievers-Reagenz“ genannt.

¹⁰ A. Hulanicki, *Talanta*, **14**, 1371 (1967) [10]

¹¹ Combes A., *Ann. Chim.* 12, 199 (1887) [11]

¹² Stary J., *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, New York (1964) [12]

In der Analytischen Chemie werden die Diketonate analog zu den Dithiocarbamaten zur Spurenanalyse verwendet: Metallionen, deren Bestimmung meistens durch optische Methoden wie die Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) oder die Atom-Emissions-Spektroskopie mit Induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) erfolgt, werden durch Chelatisierung in organische Verbindungen umgewandelt und lassen sich dadurch gas-, flüssig-, oder überkritisch fluidchromatographisch auftrennen und anschließend detektieren.

Der Grundtyp eines β -Diketons ist das durch eine Claisen-Kondensation erhaltene Pentan-2,4-dion, welches als Acetylaceton bezeichnet wird (vergl. Abbildung 5, $R_1=R_2=R_3=H$). Der Wahl der Substituenten sind hier kaum Grenzen gesetzt. So dient z.B. das 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluoro-7,7-dimethyl-4,6-oktandion (Hfod) als Derivatisierungsreagenz in der Gaschromatographie. Zur Benennung der β -Diketonate haben sich eine Reihe von Abkürzungen durchgesetzt, die sich aus dem Namen bzw. deren in der Literatur gebräuchlichsten Form ableiten. Handelt es sich um den freien Liganden, setzt man dem Kürzel ein „H“ davor. So bezeichnet man z.B. Acetylaceton als Hacac und 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion als Hthd.

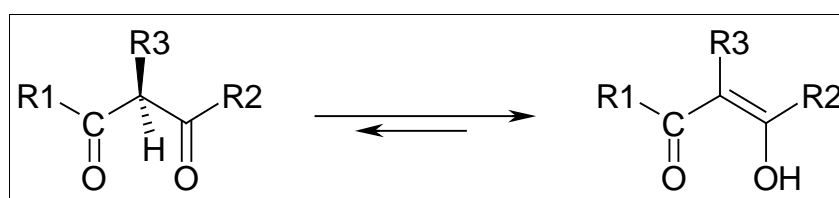


Abbildung 5: Struktur und Resonanzformen der β -Diketone

Durch Variation der Ausgangsverbindungen (Ester und Keton) lassen sich vielfältig substituierte β -Diketone erzeugen. Befindet sich am α -C mindestens ein Proton, so zeigen diese Verbindungen Keto-Enol-Tautomerie. Die Lage des Gleichgewichtes ist dabei von induktiven Effekten der Substituenten abhängig. Das Acetylaceton z.B. liegt zu 84% in der Enol-Form vor, während das in dieser Arbeit verwendete 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion (Hthd) sogar zu 92% die Enol-Form besitzt.¹³

Gibt das β -Diketon in der Enolatform das acidische Proton ab, so kann das entstehende Anion als zweizähliger Ligand Metallionen chelatisieren. Die β -Diketone reagieren mit fast allen Metallen des Periodensystems und werden daher als Breitbandchelatbildner bezeichnet.

¹³ Plaggenborg L., Dissertation Siegen (1992) [13]

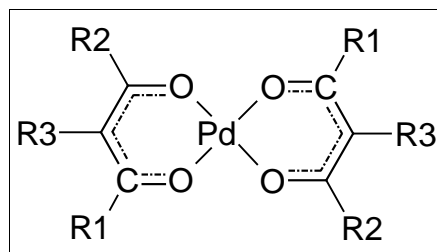


Abbildung 6: Struktur eines Palladium- β -Diketonates

Die β -Diketonate sind sehr stabil, da bei der Chelatbildung Sechsringe entstehen, die sowohl geometrisch spannungsfrei sind als auch eine gewisse Delokalisierung der Bindungselektronen erlauben. Der aus der Delokalisierung resultierende Energiegewinn trägt mit zur Stabilität der β -Diketonchelate bei.

1.2.3 Thioglykolate

Die reine Thioglykolsäure setzt man in der Spurenanalytik u.a. zur photometrischen Bestimmung von Eisen und Molybdän ein. Laut P. A. Clifford¹⁴ reagiert Palladium bereits bei Raumtemperatur, während Rhodium erst bei höheren Temperaturen mit Thioglykolsäure Chelatkomplexe bildet. Im Hinblick auf eine direkte reaktive Extraktion kann hier somit bereits eine temperaturgesteuerte Selektion betrieben werden. Chelate der Thioglykolsäure kommen ihrer zu hohen Polarität wegen für die Löslichkeitsbestimmung in überkritischem Kohlendioxid im Rahmen dieser Arbeit nicht in Frage. Es wird statt dessen der Methylester der Thioglykolsäure als Ligand eingesetzt.

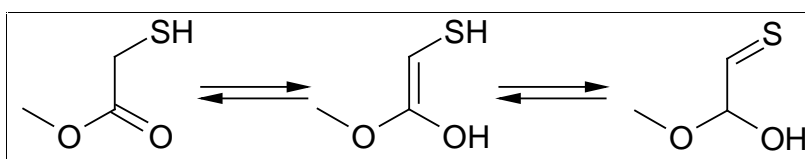


Abbildung 7: Resonanzformen des Methylthioglykolats

1.3 Zielsetzung

Bundesweit fallen jährlich 40.000t Galvanikschlämme an¹⁵. Diese sind mit Schwermetallen belastet und müssen als Sonderabfall entsorgt werden. Eine der Entsorgungsarten ist die Ver-

¹⁴ P.A. Clifford, J. Assoc. Off. Agr. Chem. **21**, 695 (1938) [14]

¹⁵ J. Rethmeier, Universität Bremen, pers. Mitteilungen [15]

mischung der Galvanikschlämme mit Zement und Zuschlag zu Beton. Dieser Beton wird dann im Bau eingesetzt. Zur Zeit laufen bei der Dyckerhoff AG Untersuchungen bezüglich der Mobilität der Schwermetalle im Beton, welche Daten über ein eventuelles Herauslösen dieser Umweltschadstoffe durch Grund- oder Regenwasser liefern sollen.¹⁶

Ferner werden in Deutschland jedes Jahr 3,7 Millionen Autos mit Katalysatoren zur Abgasreinigung neu zugelassen¹⁷. Die Verschrottungszahl liegt im gleichen Größenordnungsreich. Da jeder der zu verschrottenden Katalysatoren im Durchschnitt 5-8g der Metalle Palladium und Rhodium enthält¹⁸, könnten bei deren vollständigem Recycling über 30t dieser teuren Edelmetalle zurückgewonnen werden.

(Der Edelmetallgehalt im Katalysator ist abhängig von Art und Größe des Autos. Nach der neuen Norm EURO IV muß der Quotient: $\frac{\text{Katalysatorvolumen}}{\text{Hubraum}}$ zwischen 1 und 1,2 liegen.

Somit ergibt sich bei einer durchschnittlichen Beladung von 80-120 g/ft³ für ein 2l Auto eine Edelmetallmenge von 5-8g. Allein die Degussa-Huels AG gewinnt jährlich ca. 30t Platingruppenmetalle aus Abgaskatalysatoren zurück.)

Konventionell schließt man dazu das Katalysatormaterial – nach vorheriger Zerkleinerung - in einem pyrometallischen Verfahren mit Kupfer als Lösungsmittel bei 1700 –1800 °C auf. Die für diesen Prozeß benötigten hohen Temperaturen erzeugt ein Elektroofen. Nach dem Schmelzen erhält man zwei Phasen: Eine nichtmetallische Phase, welche als Schlacke abgestochen wird und eine metallische Phase, die eine Legierung aus Kupfer und den Metallen Platin, Rhodium und Palladium darstellt. Durch anschließende Behandlung mit Salpetersäure wird das Kupfer aufgelöst; die Platinmetalle bleiben dabei größtenteils unversehrt.¹⁹ Allerdings erhält man auf diese Weise stets eine Mischung bestehend aus den Metallen Platin, Palladium und Rhodium, deren Trennung voneinander über selektive Kristallisation von Chlorokomplexen äußerst zeit- und kostenintensiv ist. Die überkritische Fluid Schwermetall-Extraktion solcher Abfälle böte an dieser Stelle eine echte Alternative, weil hier die Trennung der Platinmetalle und die eigentliche Extraktion in einem Schritt erfolgen. Diese Technologie ist bislang aber noch wenig erforscht.

¹⁶ Dr. M. Paul, Dyckerhoff AG, pers. Mitteilungen [16]

¹⁷ Stat. Bundesamt Verkehr [17]

¹⁸ Dipl. Ing. Matutt, Degussa-Hüls AG, persönliche Mitteilungen [18]

¹⁹ Dr. K. Zimmermann, Degussa-Huels AG, pers. Mitteilungen [19]

Ziel dieser Arbeit ist es, die Löslichkeit von Chelaten der Schwermetalle Palladium, Rhodium und Blei mit den Liganden Diisopropyldithiocarbamat, Methylthioglykolat und 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion in unmodifiziertem überkritischem Kohlendioxid zu bestimmen. Die Löslichkeitsbestimmung soll mit einer speziell für dieses Vorhaben entwickelten dynamisch-spektroskopischen Methode erfolgen. Die Messungen werden dabei einen Druckbereich zwischen 150 und 400 bar und einen Temperaturbereich zwischen 50 und 70 °C abdecken.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang eventuelle Löslichkeitsunterschiede, die ein Ligandentyp mit unterschiedlichen Schwermetallen als Zentralatom aufweist, da diese Daten wichtige Grundlagen für eine selektive Extraktion liefern.

Auch soll die Darstellung der Chelate einfachen und reversiblen Mechanismen folgen, um eine direkte reaktive Extraktion zu gewährleisten. Aus diesem Grund wird der Ligand der entsprechenden Metallsalzlösung einfach beigegeben und die Lage des Reaktionsgleichgewichtes über Pufferzugabe kontrollierbar sein. Ziel ist es hier, daß die entstandenen Chelate nach der Extraktion durch pH-Werterniedrigung wieder in die entsprechenden Metallsalze überführbar sind. Die entwickelte Apparatur soll schließlich auch für andere Substanzen zur Löslichkeitsbestimmung dienen können.

2 Stand der Forschung

Es existieren bereits einige Untersuchungen über die überkritische Fluid-Extraktion (SFE) organischer Inhaltsstoffe aus fester Matrix²⁰. Auch die SF-Extraktion von Chelaten ist beschrieben²¹.

Für die überkritische Fluidchromatographie und die überkritische Fluidextraktion sind die Liganden des Diethyldithiocarbamattyps (DDC) sowie deren alkylsubstituierte Analoga - wie Dibutyl-, Dihexyl- und Dioktyldithiocarbamat - und die fluorierten Analoga - z.B. Bis-trifluoroethyldithiocarbamat (FDDC) in der Literatur dargestellt. Auch die β -Diketonliganden und die fluorierten Varianten der beta-Diketone - z.B. 2,2-dimethyl-6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-3,5-octandion (FOD) oder vor kurzem auch Dibenzobistriazolo-Kronenether – wurden bereits untersucht²². Die unterschiedliche Löslichkeit von Na, Cu, Ni, Co und Bi DDC und FDDC-Chelaten bei 100 atm. und 50 °C ist ebenfalls ermittelt worden. Dabei ist die Löslichkeit der fluorierten Chelate mit etwa $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l ungefähr um zwei Größenordnungen höher als die der nichtfluorierten Chelate²³.

Durch Verwendung von Diisopropyl- und Di-n-Butylsubstituenten am Dithiocarbamat ist es gelungen, die Chelate von Zn, Cu, Mn, Hg, Ni, Pd, Pb, Co mit SFC zu chromatographieren. Diese Substanzgruppe scheint eine interessante - weil besser zu handhabende - Alternative zu fluorhaltigen Substituenten am Dithiocarbamat zu sein. Als überkritisches Fluid wird in diesem Fall Kohlendioxid oder modifiziertes Kohlendioxid verwendet.

An anderer Stelle wurden bereits verschiedene andere SF wie Lachgas oder Freon eingesetzt²⁴. Die im Vergleich zum Kohlendioxid größere Extraktionskraft des Lachgases wird seinem größeren Dipolmoment zugeschrieben. Die allerdings zum Teil immer noch unbefriedigenden Ergebnisse werden darauf zurückgeführt, daß eine Dipolmomentänderung von 0,2 Debye keinen gravierenden Unterschied bezüglich der Extraktionskraft mit sich bringt. Diese Vermutung konnte durch die Anwendung von Freonen erhärtet werden.

²⁰ wegen der Fülle der Literaturstellen wird in diesem Kapitel in den Fußnoten lediglich auf die Nummern der Literaturstellen im Anhang hingewiesen: vgl. [20-56]

²¹ vgl. [49-51, 57]

²² vgl. [49-51, 57-59]

²³ vgl. [60]

²⁴ vgl. [39, 62-65]

Das Chlorodifluormethan (Freon 22) ist mit 1,4 Debye deutlich polarer als N₂O. Es zeigte bei der Extraktion von PCB, PAH und 1-Nitropyren dann auch grundsätzlich bessere Ausbeuten als Lachgas oder Kohlendioxid. Diese Ausbeuten waren quantitativ und übertrafen in einigen Fällen sogar deutlich die Werte, welche über Soxhlet-Extraktionen ermittelt wurden²⁵. Leider kommen die Freone nicht für eine breite Anwendung in Frage, da sie den Abbau der Ozonschicht katalysieren.

Aus Mangel an polaren Fluiden und auf Grund der hervorragenden Eigenschaften des Kohlendioxids hat man die Polarität dieses Fluids durch Zumischung weiterer Stoffe - sogenannter Modifier - weiter erhöht. Viele Extraktionsergebnisse konnten auf diese Weise deutlich verbessert werden. In einigen Fällen wurden so die Ergebnisse der klassischen Extraktionsmethoden sogar übertroffen.

Eine besondere Stellung unter den Modifiern nimmt das Wasser ein. Es ist noch polarer als Methanol, allerdings mit Kohlendioxid bei hohen Drücken nur sehr begrenzt mischbar (3 mg/g)²⁶. In den meisten Umweltproben ist Wasser in variierenden Konzentrationen vorhanden. Hier kann es für die Extraktion eine entscheidende Rolle spielen - so ist etwa für die Extraktion von Nikotin die Gegenwart von Wasser erforderlich²⁷.

Die Herstellung und die Chromatographie von Chelaten ist bereits intensiv bearbeitet worden²⁸. In anderem Zusammenhang wird die Extrahierbarkeit von Rhodiumchelaten aus verschiedenen Matrices untersucht.²⁹

²⁵ vgl. [64, 27]

²⁶ vgl. [77]

²⁷ vgl. [78]

²⁸ vgl. [79-95]

²⁹ T. Hees, Dissertation, Siegen 1998 [96]

3 Lösungsmittel

Im folgenden Kapitel soll ein Überblick über die theoretischen Grundlagen gegeben werden, welche zur Charakterisierung des Lösevermögens eines Lösungsmittels und für die Löslichkeit eines Substrates von Bedeutung sind.

3.1 *Physikalische und chemische Wechselwirkungen*

Zwei elektrische Ladungen q und $-q$, welche räumlich voneinander um den Abstand r getrennt sind, bilden einen elektrischen Dipol. Das Produkt aus Ladung und Abstand – Dipolmoment genannt – stellt eine grundlegende physikalische Größe bei der Betrachtung zwischenmolekularer Wechselwirkungen dar.

Generell sind die wichtigsten Kräfte zwischen Ionen, Molekülen und Atomen elektrostatischer Natur und folgen dem Grundsatz: Gleiche Ladungen stoßen sich ab, während entgegengesetzte Ladungen sich anziehen. Geht man theoretisch von einer vollständigen Abwesenheit dieser Kräfte aus, so verhalten sich alle Körper wie ideale Gase. Räumt man den einzelnen Teilchen (Moleküle, Atome) jedoch ein Eigenvolumen ein, so ändert sich deren anzunehmendes Verhalten: Kommen sich zwei Teilchen so nahe, daß sich ihre Elektronenhüllen durchdringen, so stoßen sich diese Teilchen gegenseitig ab.³⁰

Kräfte zwischen Molekülen mit abgesättigten Valenzen bezeichnet man als *Van der Waals*-Kräfte, benannt nach dem Forscher, der diese Kräfte für das vom Idealen abweichende Verhalten realer Gase verantwortlich machte.

Anziehungskräfte können aber auch auf Moleküle ohne permanentes Dipolmoment wirken, wenn durch Deformation der Elektronenhülle – etwa infolge der Einwirkung eines elektrischen Feldes – ein Dipolmoment induziert wurde. Ein induziertes Dipolmoment ist proportional zur Feldstärke, die es auslöst, und wird durch die Polarisierbarkeit α des Teilchens ausgedrückt. Derartige Anziehungskräfte werden *Induktionskräfte* oder *Debye* Kräfte genannt.

Eine weitere attraktive Wechselwirkung schreibt man Teilchen zu, welche im *zeitlichen Mittel* unpolar sind. Hier kann es zur Ausbildung eines Dipols aufgrund einer sehr kurzzeitig auftretenden unsymmetrischen Ladungsverteilung im Atom oder Molekül kommen. Der auf diese Weise entstandene *momentane Dipol* induziert beim Nachbarmolekül ebenfalls einen Dipol; die dann auftretende Wechselwirkung zwischen diesen beiden Molekülen nennt man *Dispersionswechselwirkung* oder *London* Kraft.

Betrachtet die Substanz Kohlendioxid, so ist es sinnvoll, auch das Quadrupolmoment zu berücksichtigen, denn das Molekül hat kein permanentes Dipolmoment. Andererseits besitzt es aber ein permanentes Quadrupolmoment, welches bei geringen Abständen wesentlich zu den zwischenmolekularen Wechselwirkungen beiträgt.

Solche elektrischen Quadrupole reagieren nicht auf das elektrische Feld selbst, sondern auf einen elektrischen Feldgradienten.

Allen hier genannten Kräften ist es gemeinsam, daß sie stöchiometrisch nicht abgesättigt werden können - man bezeichnet sie daher auch als nichtspezifische Wechselwirkungen.

Obwohl diese nicht direkt temperaturabhängig sind, treten dennoch Orientierungseffekte auf, die mit der thermischen Teilchenbewegung zusammenhängen und durch einen Boltzmann Ansatz wiedergegeben werden können.

Zusätzlich zu diesen rein physikalischen Wechselwirkungen treten in Lösungen auch Effekte chemischer Natur auf: Wasserstoffbrückenbindungen, Protonen- oder Ladungstransfer und Elektronenpaardonor-Elektronenpaarakzeptor-Wechselwirkungen. Alle diese chemischen Wechselwirkungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie stöchiometrisch abgesättigt werden können.

3.2 Definition der Polarität

Gemäß seiner Definition bezieht sich der Begriff „Polarität“, der aus dem griechischen Wort $\pi\acute{o}\lambda\omicron\varsigma$ (polos) = Pol abgeleitet ist, auf das Dipolmoment der Moleküle. Obwohl die Polarität eines Lösungsmittels nicht allein auf das Vorhandensein permanenter Dipole angewiesen ist, hat sich dieser Begriff unter den Chemikern als Synonym für die Vielzahl von Einflüssen eingepreßt, welche ein Lösungsmittel ausübt. REICHARD notierte 1965 in einem Artikel in der *Angewandten Chemie*³¹: „Es solle in den Begriff Polarität eines Lösungsmittels die Summe aller zwischenmolekularen Wechselwirkungen eingeschlossen sein, zu denen das Lösungsmittel fähig ist. Jedoch sind Wechselwirkungen ausgeschlossen, die infolge Protonisierung, Oxydation, Komplexbildung u. a. zu definierten chemischen Veränderungen des Substrates führen.“ Die IUPAC hat diese Definition übernommen.

³⁰ P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verl. S.590 ff, 1988 [97]

³¹ C. Reichard, *Angew. Chemie* **77**, 30-40 (1965) [98]

3.3 *Das Molekül in der Solvathülle*

Die Solvatation liefert beim Lösungsprozeß einen wesentlichen Beitrag zur Freien Enthalpie des Gesamtvorgangs. Durch Anlagerung von Solvensmolekülen wird der effektive Molekülradius häufig stark vergrößert. So zum Beispiel beobachteten Stewart und Morrow³² bei Röntgenbeugungsexperimenten an assoziierenden Alkoholen kugelförmige Strukturen, welche einen größeren Durchmesser als die eingesetzten Verbindungen aufwiesen. Sie prägten den Begriff „Cybotaxis“ zur Beschreibung der geordneten Struktur des Lösungsmittel um ein gelöstes Molekül. Laut IUPAC bezeichnet man heute eine cybotaktische Sphäre als „der Teil einer Lösung in der Nachbarschaft eines gelösten Moleküls, in dem die Ordnung des Lösungsmittels durch die Gegenwart des gelösten Teilchens verändert ist“.

Das Zugrundelegen einer anisotropen Solvathülle ist zum einen Bestandteil vieler Modelle zur Betrachtung spektroskopischer Untersuchungsmethoden - zum anderen hilft es bei der molekularstatistischen Betrachtungsweise von Temperatureffekten.

3.3.1 **Reaktionsfeld nach ONSAGER**

Das ONSAGERSche Reaktionsfeld-Modell baut auf Untersuchungen polarer Gase durch DEBYE auf und fand seinerseits bereits in viele dielektrische Modelle Eingang. Inhaltlich beschreibt es die Brechung eines elektrischen Dipols durch ein ihn umgebendes Medium. Ferner stellt es unter Berücksichtigung der den Dipol umgebenden elektrischen Felder den Zusammenhang zwischen den mikroskopischen Eigenschaften desselben und der makroskopischen Dielektrizitätszahl DK her.

Das ONSAGERSche Modell vernachlässigt allerdings direkte dipolare Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem Substrat – also die mikroskopische Ausrichtung der Dipole des Lösungsmittels mit denen der gelösten Substanz, so daß es zur Beschreibung sehr polarer Substanzen nicht geeignet ist. Ferner läßt das Modell die erheblichen Unterschiede zwischen polaren und weniger polaren Lösungsmittel außer acht. Nicht unproblematisch erscheint zudem die an der Grenze zum Reaktionsfeld nicht hinreichend in die Überlegungen mit einbezogene dielektrische Sättigung.

³² G. W. Stewart, R. M. Morrow, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **13**, 222-223, (1927) [99]

3.3.2 Erweiterungen der ONSAGERSchen Theorie

In der Literatur finden sich mehrere Reaktionsfeldmodelle, welche - auf der Grundlage der ONSAGERSchen Theorie aufbauend – dazu geeignet sind, stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu beschreiben. Dies wurde entweder ermöglicht durch eine veränderte statistische Behandlung des jeweiligen Lösungsmittels, oder aber durch verschiedene, z.T. empirische Berücksichtigungen des Dipolmomentes. Vielversprechender als Onsagers Ansatz für die Beschreibung sehr polarer Medien erscheinen etwa die im Umfeld der Solvatochromiemessungen häufig zitierten Reaktionsfeldmodelle nach WERTHEIM (*mean spherical approximation, MSA*) oder nach BLOCK-WALKER.³³

Bei ihrem Modell gehen BLOCK und WALKER davon aus, daß die Dielektrizitätszahl $\epsilon(r)$ um eine Solvathülle exponentiell mit dem Radius r in die DK des Lösungsmittels übergeht (*bulk dielectric constant*). Die dielektrische Sättigung in der Umgebung der Cybotaxis wird mittels dieses einfachen Ansatzes nachvollziehbar erklärt. Ferner besitzt das Modell die positiven Eigenschaften, daß es sich einerseits mathematisch kontinuierlich behandeln läßt und mit den entsprechenden experimentellen Ergebnissen zufriedenstellend übereinstimmt. Bemerkenswert erscheint darüber hinaus die Tatsache, daß bei entsprechender Berücksichtigung der dielektrischen Sättigung auch solche Lösungen von Substraten mit großen Dipolmomenten beschrieben werden könnten und dieser Ansatz somit als kontinuierliches Modell geeignet erscheint.

Die ortsabhängige Dielektrizitätszahl kann mit der Hilfe von Computersimulationen durchaus errechnet werden. Als Ergebnisse dieser Berechnungen entstehen zumeist oszillierende Dielektrizitätszahlen mit dem Radius um ein Molekül der gelösten Substanz.

Bei der 1975 von FULTON³⁴ veröffentlichten Methode werden elektrische Dipole in einem diskreten kubischen Gitter beobachtet. Das so berechnete Reaktionsfeld wird zwar in gleicher Weise wie das dielektrische Kontinuum nach Onsager als Funktion der Dielektrizitätszahl des Mediums ϵ darstellt, ist im Vergleich zu diesem jedoch deutlich kleiner.

Jedes der erläuterten Beispiele stellt für sich eine Verfeinerung der Onsagerschen Theorie bezüglich der Anpassung an experimentelle Beobachtungen dar. Dennoch ist es mit keinem der angeführten Modelle möglich, ein mikroskopisch richtiges Bild des Lösungsmittels zu erstellen, wobei sich besonders die Beschreibung der starken elektronischen Felder in der Umgebung der Dipolspitzen als schwierig erwiesen hat.

³³ H. Block, S. M. Walker *Chem. Phys. Lett.* **19**, 363-364, (1973) [100]

3.3.3 REDDOCHS und KONISHIS „Discrete dipole model“

Das von REDDOCH und KONISHI³⁵ 1978 entwickelte Dipol-Dipol-Modell betrachtet die Lösungsmittelstruktur polarer Lösungsmittel nicht ausschließlich kontinuierlich und setzt die zugrundegelegten ESR-Daten einer Radikalsonde (DTBN, Di-*tert*-butyl-nitro Radikal) effizienter in Beziehung zueinander als die kontinuierlichen Modelle. Bei der Beschreibung polarer Wechselwirkungen bezieht das „discrete dipole model“ Größen wie die Dichte, die Molmasse und das Dipolmoment des Lösungsmittels mit ein. Allerdings können auch mit diesem Ansatz weder halogenierte, aromatische und unpolare Lösungsmittel noch Wasserstoffbrücken und Konformationseffekte dargestellt werden. Durch die Verbindung mit einer Boltzmannstatistik können dagegen anhand des beschriebenen Modells Temperatureffekte auf die ESR-Spektren zufriedenstellend wiedergegeben werden.

3.4 Grundlagen zum Thema „Löslichkeit“

3.4.1 Vergleich mit Flüssigkeiten

Im Zusammenhang mit der Betrachtung überkritischer Fluide in Bezug auf ihr Lösungsvermögen ist eine Gegenüberstellung der wichtigsten Gemeinsamkeiten und Unterschiede gegenüber den Flüssigkeiten durchaus sinnvoll.

Ein grundlegender Unterschied besteht hier im gasförmigen Aggregatzustand bei Normalbedingungen: Bei den überkritischen Fluiden findet auf Grund des sehr geringen Auftretens bestimmter, kurzreichender Wechselwirkungen (im Wesentlichen Dispersionswechselwirkungen) keine Kondensation zur flüssigen Phase statt. Da diese Wechselwirkungen jedoch kaum einen Beitrag zum Lösevermögen beisteuern, ist dennoch insgesamt ein den Flüssigkeiten ähnliches Lösevermögen zu erwarten.

Die Vorteile überkritischer Fluide bestehen zunächst einmal in sehr hohen Diffusionskoeffizienten in Verbindung mit sehr niedrigen – im Bereich gasförmiger Stoffe einzuordnender – Viskositäten. Dies beschleunigt sowohl den Auflösevorgang hinsichtlich einer molekularen Dispersion als auch diffusionskontrollierte Reaktionen. Die Einstellung des Lösegleichgewichtes wird beschleunigt; jedoch bleibt die Gleichgewichtskonzentration einer gesättigten Lösung unbeeinflusst.

³⁴ R. L. Fulton, *J. Chem. Phys.* **62**, 3676-3682, (1975) [101]

³⁵ A. H. Reddoch, S. Konishi, *J. Chem. Phys.* **70**, 2121-2130 (1979) [102]

Tabelle 1: Vergleich phys. Größen in Gasen, überkrit. Fluiden und Flüssigkeiten bei Normalbedingungen³⁶

Kenngrößen	Gas	Überkritisches Fluid	Flüssigkeit
ρ [$10^3 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	$(0,6-2) \cdot 10^{-3}$	0,2-0,5	0,6-2
D_{12} [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$(1-4) \cdot 10^{-1}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$(0,2-2) \cdot 10^{-5}$
η [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	$(1-3) \cdot 10^{-4}$	$(1-3) \cdot 10^{-4}$	$(0,2-3) \cdot 10^{-2}$

Einen der größten Vorteile des überkritischen Fluids stellt ferner dessen kontinuierliche Variationsfähigkeit der Dichte dar. So läßt sich der Dichtebereich bei Kohlendioxid von oberhalb der kritischen Dichte ($0,468 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)³⁷ bis in den Bereich klassischer flüssiger Lösungsmittel durch Druck- und Temperaturänderung variieren. Auf diese Weise können die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Solvens in weiten Bereichen beeinflusst werden; eine Eigenschaft, die klassischen Flüssigkeiten nicht zugeschrieben werden kann.

3.4.2 Löslichkeit in überkritischen Fluiden

Der erste quantitative Vergleich der Lösungseigenschaften kondensierter Gase mit Flüssigkeiten wird von J. C. Giddings^{38,39} et al. vorgestellt.

Zur Beschreibung der Lösungseigenschaften weiteten die Autoren den von J. H. Hildebrand und R. L. Scott⁴⁰ eingeführten Löslichkeitsparameter δ auf überkritische Fluide aus.

Gleichung 1: Löslichkeitsparameter δ allgemein

$$\delta = \sqrt{3 \cdot p_c} \cdot \frac{\rho_{red}^{fluid}}{\rho_{red}^{liqu}}$$

Dabei symbolisiert ρ die Dichte und p den Druck des Fluids. Die Indizes c und red stehen für die jeweils kritische bzw. reduzierte Größe. Gleichung 1 widerlegt die weitverbreitete, aber dennoch falsche Annahme, verdichtete Gase besäßen erst oberhalb der kritischen Parameter besonders gute Lösungseigenschaften. Beim Übergang vom subkritischen zum überkritischen Zustand setzt man für die reduzierte Dichte des flüssigen Kohlendioxids ρ_{red}^{liqu} den Wert „eins“ und erhält:

³⁶ DA Skoog, JJ Leary *Instrumentelle Analytik*; Springer Verlag, Berlin, 436, **1996** [103]

³⁷ PW Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, **1988** [104]

³⁸ J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller, *Science* 162, 67-73, **1958** [105]

³⁹ J. C. Giddings, M. N. Myers, J. W King, *J. Chromatogr. Sci.*, 7, 276-283, **1969** [106]

⁴⁰ J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, **1950** [107]

Gleichung 2: Löslichkeitsparameter δ im Überkritischen

$$\delta = \sqrt{3 \cdot p_c \cdot \rho_{red}^{fluid}}$$

Laut Giddings wird das Lösungsvermögen anhand einer eluotropen Reihe bewertet und mit dem Hildebrandschen Löslichkeitsparameter korreliert. Dabei werden folgende Ähnlichkeiten gefunden: Methanol > NH₃ > Ethanol: Isopropanol \approx Pyridin = CO₂ \approx N₂O; CHF₃ > Cyclohexan > CClF₃ \approx SF₆ > Diethylether. Mit zunehmender Größe des Löslichkeitsparameters steigt die Neigung des Fluids, polare Substanzen zu lösen. In diesem Zusammenhang beschreibt Gleichung 2 somit einen positiven Einfluß auf die Löslichkeit polarer Substanzen in überkritischen Fluiden bei steigender Dichte des Fluids.

Die Grundlage der Löslichkeitsbestimmung stellt die Annahme der Existenz eines Gleichgewichtes zwischen einer schwerflüchtigen, organischen Substanz als reiner, fester Phase und einer mit dieser Substanz gesättigten, fluiden Phase dar. Die unerhebliche Löslichkeit des überkritischen Fluids im Feststoff wird dabei vernachlässigt.

Das Löslichkeitsverhalten der untersuchten organischen Substanzen im überkritischen Kohlendioxid hängt von einer Vielzahl von Eigenschaften der beiden beteiligten Komponenten ab: Für den zu lösenden Feststoff sind vor allem die Molekülgröße, die Polarität, das Dipolmoment, der Sublimationsdruck und das Schmelzverhalten – also Parameter, die nicht ohne Weiteres variierbar sind - löslichkeitsbestimmend, während beim Fluid hauptsächlich das Dipol- bzw. Quadrupolmoment Einfluß auf das Löseverhalten haben. Eben diese Größen lassen sich jedoch über Druck- und Temperaturvariation verändern.

4 Präparationen

4.1 Darstellung der Diisopropyldithiocarbamate

4.1.1 Darstellung von Na-Diisopropyldithiocarbamat (Na DPDC)

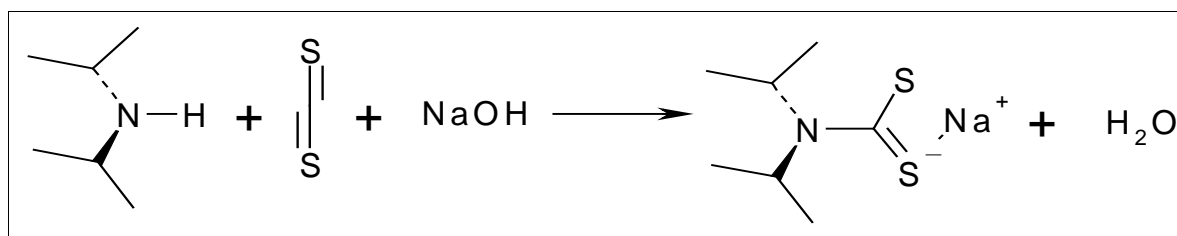
In einem 250ml Becherglas gibt man unter Rühren zu einer unter 5 °C gekühlten Lösung von 10.1 g (0.1 mol) Diisopropylamin in 50ml Aceton eine Lösung von 7.0 ml (~0.1 mol) Schwe-

felkohlenstoff in 20ml Aceton. Zu dieser Mischung tropft man dann langsam eine ebenfalls auf ca. 5 °C gekühlte Lösung von 4,4g (0.11mol) Natriumhydroxid in 20 ml entionisiertem Wasser. Dabei fällt das Reaktionsprodukt aus. Zur vollständigen Entfernung von Wasser wird viermal ca. 50 ml Chloroform zugesetzt und am Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wird mehrmals mit Ether gewaschen und im Vakuumexsikkator über Silicagel getrocknet.

16,4 g eines schwach gelben Pulvers standen für die Herstellung von Ligandlösung zur Verfügung.

Gleichung 3 zeigt schematisch den Ablauf der Bildungsreaktion des Diisopropyldithiocarbamatliganden.

Gleichung 3: Darstellung von Natriumdiisopropyldithiocarbamat



Diisopropylamin + Schwefelkohlenstoff + Natronlauge → Natriumdiisopropyldithiocarbamat
+ Wasser

4.1.2 Ligand-Stammlösung

Es werden jeweils 3.0g (etwa dreifacher molarer Überschuß) Na [DPDC] in ca. 200 ml bidest. Wasser gelöst, filtriert und mit Acetatpufferlösung auf pH = 4.7 eingestellt. Bei der Darstellung des Rhodium-Komplexes wird auf pH = 8.0 gepuffert. Aufgrund der Instabilität der Dithiocarbamate muß die Lösung jeweils frisch angesetzt und sofort mit der Metallsalzlösung versetzt werden.

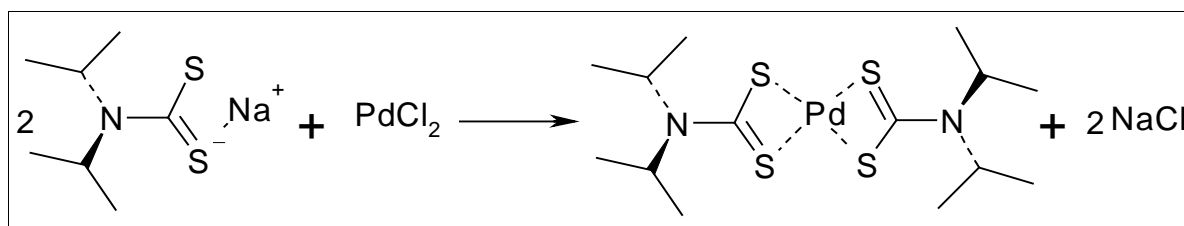
4.1.3 Darstellung von Palladium(II)diisopropyldithiocarbamat Pd[DPDC]₂

Zur Ausfällung der Chelate wird die Ligandlösung unter Rühren langsam mit der Lösung von 1.0 g (5.6 mmol) Palladium(II)chlorid in ca. 500 ml bidest. Wasser versetzt. Der hellbraune Niederschlag wird abfiltriert und mehrfach mit Chloroform extrahiert. Zur Entfernung von überschüssigem Liganden wäscht man die organische Phase mehrmals mit Wasser. Nach Vereinigung der organischen Phasen und zweimaliger Filtration über einen trockenen Falten-

filter bilden sich nach dem Eindampfen gelbe Kristalle, die aus einer Mischung von 50% Chloroform und 50% Ethanol umkristallisiert werden können. Das Produkt kann gut im Vakuum über Silicagel getrocknet werden.

Gleichung 4 zeigt schematisch den Ablauf der Bildungsreaktion des Palladium-diisopropyldithiocarbamats.

Gleichung 4: Darstellung von Palladium-diisopropyldithiocarbamat



Schmelzpunkt: >310 °C

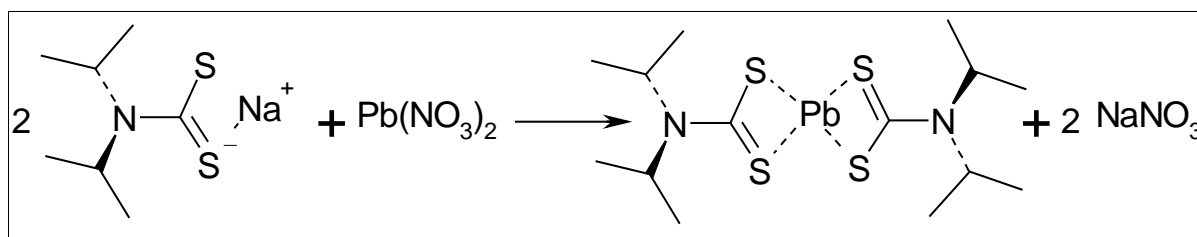
Ausbeute: 1.8g (3.9 mmol)

4.1.4 Darstellung von Blei(II)diisopropyldithiocarbamat Pb[DPDC]₂

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog zur Darstellung von Pd[DPDC]₂.

Eingesetzt werden 1.0g (4.3mmol) Blei(II)nitrat. Die Bildung eines hellgelben Niederschlags erfolgt ebenfalls spontan. Das Produkt besteht aus schwachgelben Kristallnadeln.

Gleichung 5: Darstellung von Blei(II)diisopropyldithiocarbamat



Schmelzpunkt: 175 °C

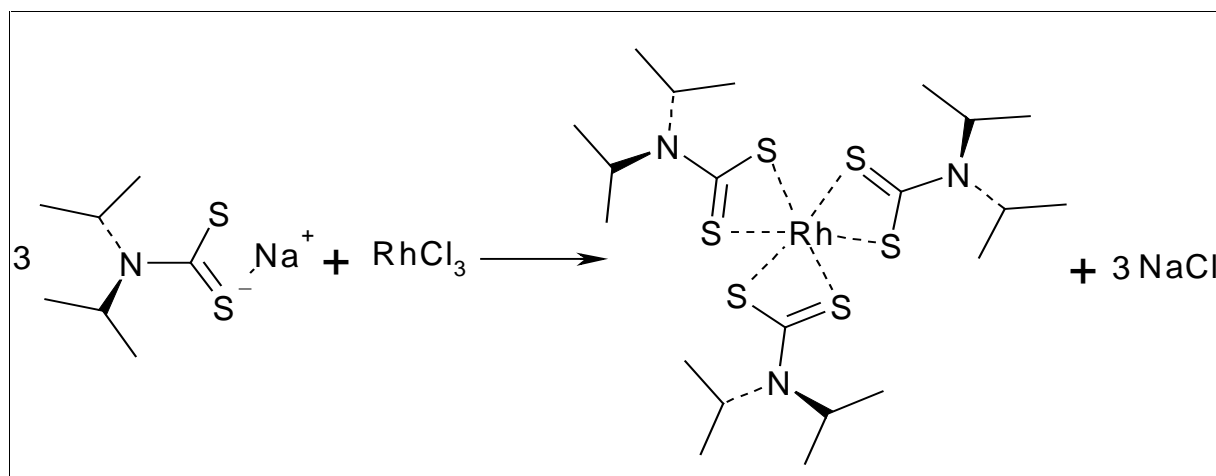
Ausbeute : 2.3g (4.1 mmol)

4.1.5 Darstellung von Rhodium(III)diisopropyldithiocarbamat Rh[DPDC]₃

Zunächst wird eine Lösung von 1.1g (4.2mmol) Rhodium(III)chlorid-trihydrat in 200 ml Wasser angesetzt. Diese Lösung wird auf ca. 200 ml mit dest. Wasser verdünnt und auf pH=8 gepuffert (Borsäure / Borax Puffer: 28 ml 0,2 M Borsäure + 72 ml 0,05 M Borax). Nach Zu-

gabe der Ligandlösung ist eine Erwärmung auf ca. 80 °C erforderlich, um die Chelatisierung zu beschleunigen. Nach ca. 15 Minuten bildet sich ein Niederschlag. Es wird aber noch für eine Stunde gerührt. Zur vollständigen Fällung kann dann das noch von Rhodiumionen rotbraun gefärbte Filtrat erneut mit Ligandlösung versetzt werden, bis sich nach Erwärmung kein Niederschlag mehr bildet und das Filtrat wasserklar bleibt. Der Niederschlag ist dann mehrmals mit Chloroform zu extrahieren. Die tiefrote organische Phase wird dann im Scheidetrichter viermal mit bidest. Wasser gewaschen und über einen trockenen Faltenfilter filtriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein rotbrauner Feststoff übrig. Zur Umkristallisation eignet sich eine Mischung aus 80 % Chloroform und 20 % Methanol.

Gleichung 6: Darstellung von Rhodium(III)diisopropyldithiocarbamat



Schmelzpunkt: 285 °C

Ausbeute : 0.8g (1.3mmol)

4.2 Darstellung der Methylthioglykolate

4.2.1 Darstellung von Blei(II)methylthioglykolat

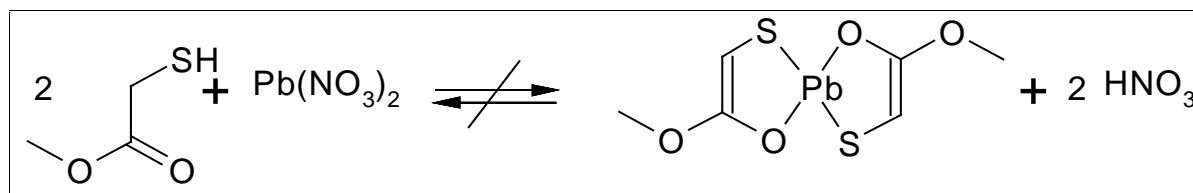
Zu einer Lösung von 5.0 g Blei(II)nitrat (15.1 mmol) in 200 ml bidestilliertem Wasser wird unter Rühren 1g (9.4 mmol) Methylthioglykolat langsam tropfenweise zugegeben. Es bildet sich spontan eine Trübung, nach einigen Minuten Rühren fällt ein weißer Niederschlag aus. Bei Vorlage von nur 1.0 g Blei(II)nitrat (3.0 mmol) bildet sich auch nach einer Stunde unter Rühren nur eine schwache Trübung, ohne daß jedoch ein Niederschlag ausfällt.

Die Lösung mit Niederschlag wird noch ca. 30 Minuten weiter unter Rühren stehen gelassen,

dann dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck (ca. 100 mbar) bei 40°C vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in ca. 5 ml siedendem Aceton gelöst und durch tropfenweise Zugabe von Methanol ausgefällt. Es bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag, der auf einer Glasfritte G3 gesammelt, mit Wasser gewaschen und anschließend im Luftstrom getrocknet werden kann.

Die Ausbeute an Blei(II)methylthioglykolat war sehr gering, es konnte aber auch bei weiteren Ansätzen keine höhere, bzw. keine Ausbeute erzielt werden. Bedingt durch die geringe erhaltene Ausbeute wurde bei der Charakterisierung auf die UV/VIS-Spektroskopie und röntgenografische Untersuchung verzichtet. Die CH-Analyse ergab, daß es sich bei dem Produkt nicht um die gewünschte Verbindung handelt.

Gleichung 7: Darstellung von Blei(II)methylthioglykolat

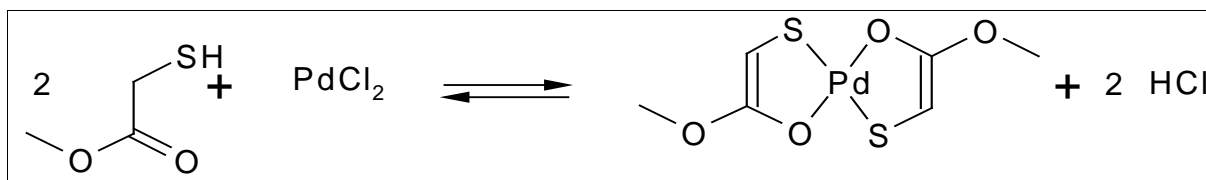


Ausbeute: 0.054 g (0.13 mmol)

4.2.2 Darstellung von Palladium(II)methylthioglykolat

Die Darstellung von Palladium(II)methylthioglykolat erfolgte analog der Darstellung von Blei(II)methylthioglykolat. Es werden 1.0 g (5.6 mmol) Palladium(II)chlorid in 200 ml Wasser vorgelegt und 1.2g (11.3 mmol) Methylthioglykolat zugegeben. Es bildet sich spontan ein flockiger orangefarbener Niederschlag.

Das Palladium(II)methylthioglykolat wird zur Umkristallisation in knapp 10 ml siedendem Chloroform gelöst und über Nacht auskristallisieren lassen. Es bildet sich ein grobkristallines orangefarbenes Produkt.

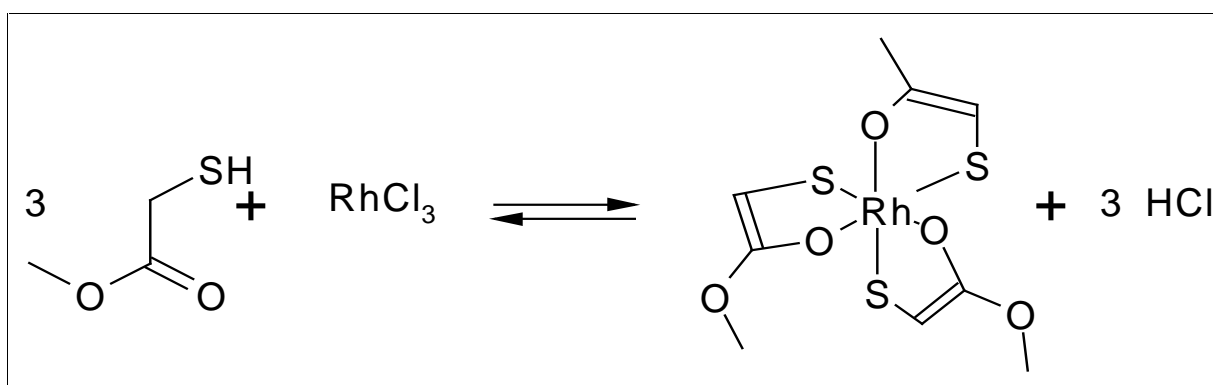
Gleichung 8: Darstellung von Palladium(II)methylthioglykolat

Ausbeute: 0.713 g (2.25 mmol)

4.2.3 Darstellung von Rhodium(III)methylthioglykolat

Die Darstellung von Rhodium(III)methylthioglykolat erfolgt ebenfalls analog des bereits beschriebenen Verfahrens für Blei(II)methylthioglykolat. Es werden 0.5 g (2.0 mmol) Rhodium(III)chlorid-trihydrat in 150 ml Wasser vorgelegt und 1.0 g (9.4 mmol) Methylthioglykolat zugegeben. Dabei fällt nach ca. 15 Minuten unter Rühren ein orangefarbener Niederschlag aus, der in Chloroform unlöslich ist und daher nicht extrahiert werden kann. Das Produkt wird daher direkt aus der Mutterlauge mittels einer Glasfritte G3 abgetrennt und mit Chloroform gewaschen. Auf eine Umkristallisation muß mangels eines geeigneten Lösungsmittels ebenfalls verzichtet werden.

Bedingt durch die Problematik, daß für das erhaltene Produkt kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte, wurde von den verschiedenen vorgesehenen Charakterisierungsmethoden nur die IR-Spektroskopie und die Elementaranalyse durchgeführt.

Gleichung 9: Darstellung von Rhodium(III)methylthioglykolat

Ausbeute: 0.570g (1.36 mmol)

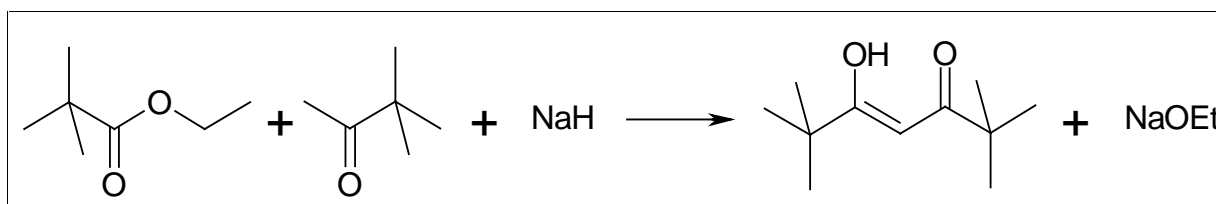
4.3 Darstellung der Tetramethylheptandionate

4.3.1 Darstellung von 2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion

In einem mittels Wasserbad beheizbaren 2l Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler, einem Magnetrührer, einer Gaseinleitung und einem 100 ml Tropftrichter versehen ist, werden 280 ml wasserfreies Toluol vorgelegt. Dazu werden zunächst 40,0 g (1,65 mol) Natriumhydrid gegeben und danach 70,7 g (0,54 mol) Pivalinsäureethylester zugesetzt. Durch die Gaseinleitung wird ein Stickstoffstrom durch das Reaktionsgefäß geleitet. Das Wasserbad wird zum Sieden erhitzt und über den Tropftrichter gibt man unter Rühren über einen Zeitraum von 1,5 Stunden 54 g (0,54 mol) tert-Butyl-methylketon. Das Wasserbad wird noch 30 min auf Siedetemperatur gehalten und danach abgeschaltet. Die Reaktionsmischung läßt man langsam abkühlen und über Nacht weiterrühren. Am nächsten Tag wird die Reaktionsmischung im Eisbad gekühlt und solange mit Salzsäure (1:1, v:v) versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr eintrat. Die gelartig erstarrte Reaktionsmischung wird mit 150 ml Toluol versetzt und erwärmt, bis sich alles verflüssigt. Die organische Phase wird abdekantiert und in einem Scheidetrichter vollständig von der wässrigen Phase getrennt. Das Toluol wird im Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck (200 Torr) abdestilliert.

Der orangefarbene ölige Rückstand wird mit wäßriger Kupfer-II-sulfatlösung (1 mol/l) versetzt und in einen Scheidetrichter gegeben. Nach Zugabe von wässriger, gesättigter Natriumcarbonatlösung fällt eine schwarze, kristalline Substanz aus, die in Toluol umkristallisiert werden kann. Nach Zugabe von Schwefelsäure erhält man das gewünschte Produkt 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion.

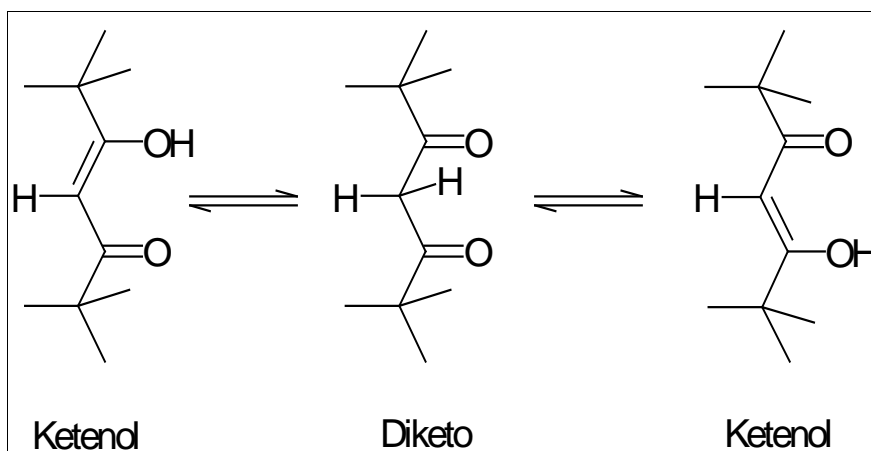
Gleichung 10: Darstellung von 2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion



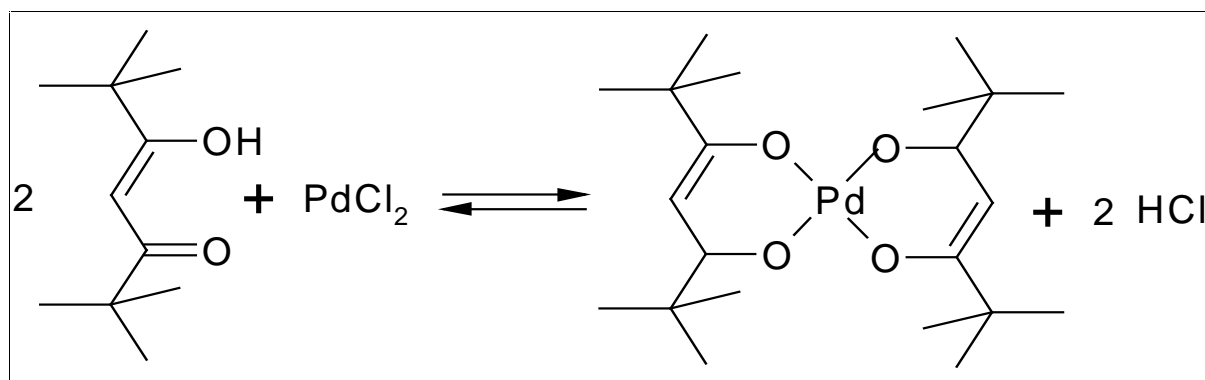
Auswaage: 16,7 g

Ausbeute: 16,8 %

Der Ligand ist ein Diketon welchen zu Ketenol tautomerisiert:

Gleichung 11: Ketenol Diketo Tautomerie**4.3.2 Darstellung von Palladium-bis-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion**

In einem 100 ml Becherglas mit teflonbeschichtetem Magetrührstab wird eine Suspension von 1,2 g (6,77 mmol) Palladium-(II)-chlorid in 30 ml Methanol /Wasser (1:1, v:v) hergestellt. Zu dieser gibt man 2,2 g (11,9 mmol) H-THD, gelöst in 10 ml Methanol. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt und die Reaktionsmischung läßt man über Nacht bei Raumtemperatur Rühren. Die entstandene orange-braune Aufschlämmung wird mit 50 ml n-Heptan in einen 100 ml Scheidetrichter gespült, der im Becherglas zurückgebliebene Rest wird mit Hilfe einer PE-Spritzflasche mit ca. 30 ml dest. Wasser ebenfalls in den Scheidetrichter gespült. Nach dem Schütteln läßt man die wäßrige Phase - die falls sie noch Palladium-(II)-chlorid enthält, rötlich braun gefärbt ist - ab und gibt die organische Phase in einen 100 ml Rundkolben. Das n-Heptan entfernt man am Rotationsverdampfer unter Normaldruck. Der feinkristalline Rückstand ist pastös und riecht noch stark nach H-THD. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol (p.A.) erhält man orange-braune Kristalle von Palladium-(II)-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion.

Gleichung 12: Palladium-bis-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion

Auswaage: 1,4 g (2,54 mmol)

Ausbeute: 42,5%

4.3.3 Darstellung von Blei-bis-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion

Zunächst wird analog der Herstellung von Palladium-bis-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion vorgegangen:

In einem 100 ml Becherglas mit teflonbeschichtetem Magnetrührstab wird eine Suspension von 2,0 g (6,15 mmol) Blei-(II)-acetat in 30 ml Methanol /Wasser (1:1, v:v) hergestellt. Zu dieser gibt man 2,3 g (12,5 mmol) H-THD, gelöst in 10 ml Methanol. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt und die Reaktionsmischung läßt man zwei Tage bei Raumtemperatur Rühren.

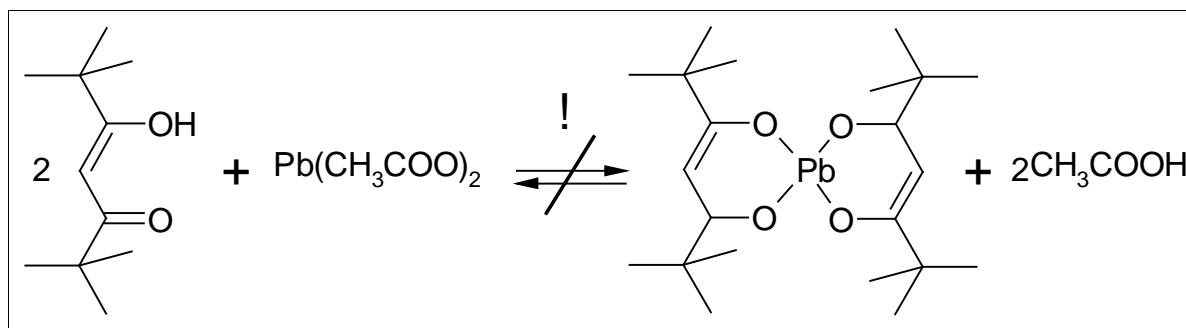
Allerdings blieb die Lösung bei dieser Synthese klar, das gewünschte Produkt bildete sich nicht.

Ein weiterer Syntheserversuch mit Ethanol anstelle von Methanol als Lösungsmittel blieb ebenfalls erfolglos.

Ebenfalls nicht zum Erfolg führte die Verwendung von Bleinitrat statt Bleiacetat.

Im Hinblick auf eine Anwendbarkeit der Liganden für direkte reaktive Extraktionen wurde kein weiterer Versuch unternommen, aus Bleisalzen und H-THD ein Bleichelat zu synthetisieren.

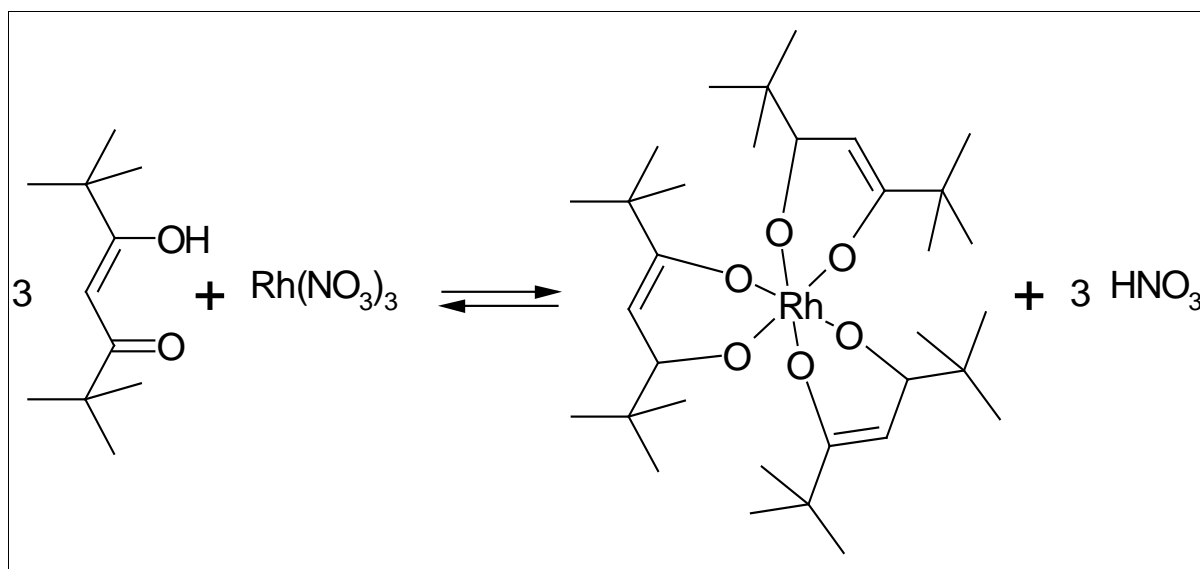
Nach dem Konzept von Pearson (vgl. 1.2) sollte die Bildung eines Chelates aus einem weichen Metallion wie dem Blei mit harten Liganden wie sie die Diketonate in der Regel sind auch nicht möglich sein.

Gleichung 13: Darstellung von Blei-bis-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion**4.3.4 Darstellung von Rhodium-tris-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion**

In einem 300 ml Becherglas mit teflonbeschichtetem Magnetrührstab wird eine Suspension von 1,0 g (3,5 mmol) Rhodium-(III)-nitrat in 80 ml Methanol /Wasser (1:1, v:v) hergestellt. Zu dieser gibt man 2,3 g (12,5 mmol) H-THD, gelöst in 50 ml Methanol. Da es sich bei der Chelatbildung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, dessen Lage stark pH-Wert abhängig ist, sollte bei der Synthese des Rhodiumchelates langsam gesättigte, wäßrige Natriumhydrogencarbonatlösung zugetropft werden, bis keine Gasentwicklung mehr eintritt.

Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt und die Reaktionsmischung läßt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren.

Den Inhalt des Becherglases gießt man in einen 500 ml Scheidetrichter und spült die im Becherglas zurückbleibenden Chelatreste mit n-Heptan ebenfalls in den Scheidetrichter. Die Reaktionsmischung wird dreimal mit je 50 ml n-Heptan ausgeschüttelt und in einen 250 ml Einhalsrundkolben abgelassen. Am Rotationsverdampfer wird das n-Heptan bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Allerdings bildeten sich keine Kristalle, die für eine Einkristallröntgenuntersuchung verwendet werden konnten.

Gleichung 14: Darstellung von Rhodium-tris-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion

Ausbeute: 0,9 g (1,4 mmol) $\hat{=}$ 40 %

5 Identifizierungen

5.1 Identifizierung von Na-Diisopropyldithiocarbamat

Der Schmelzpunkt von Na[DPDC] hängt nach den Untersuchungen von Anders und Åkerström stark vom Kristallwassergehalt ab, der sich auch auf die Wasserlöslichkeit auswirkt. Wasserfreies Na[DPDC] verliert seine Wasserlöslichkeit und bildet ein Polymer, das bei 149 °C schmilzt⁴¹.

Das dargestellte Na[DPDC] war gut wasserlöslich und hatte einen Schmelzpunkt von 118 °C, was folglich auf einen Kristallwassergehalt hinweist.

5.1.1 ¹H-NMR von Na-Diisopropyldithiocarbamat

Das ¹H-NMR-Spektrum von Na [DPDC] in Deuteriumoxid (D₂O) entspricht dem von Diisopropylamin mit einer geringfügigen Tieffeldverschiebung der Protonensignale. Das Signal der Methylprotonen ist möglicherweise durch einen Anisotropieeffekt aufgespalten, der durch den Doppelbindungscharakter der N-C-Bindung verursacht wird.

Das Spektrum ist identisch mit dem in der Literatur angegebenen⁴².

Tabelle 2: ¹H-NMR-Signale von Na[DPDC] in D₂O

Chem. Verschiebung	Multiplizität	Zuordnung
δ=1.19 ppm	Dublett	-CH ₃
δ=3.15 ppm	Septett	-CH
δ=4.80 ppm	Singulett	D ₂ O

5.2 Identifizierung der Diisopropyldithiocarbamatchelate

5.2.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurden von dem Mikroanalytischen Laboratorium Beller, Göttingen durchgeführt.

⁴¹ A. Uhlin, S. Åkerström, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 393, (1971) [108]

⁴² M. L. Daly, MS-Thesis, National University of Ireland, Cork, (1992) [109]

Tabelle 3 Ergebnisse der Elementaranalyse der DPDC Chelate

Substanz		C [%]	H [%]	N [%]	S [%]	Metall [%]
Pd[DPDC] ₂	ber.:	36.65	6.15	6.10	27.95	23.20
	gef.:	36.96	6.18	6.20	27.95	22.71
Pb[DPDC] ₂	ber.:	30.06	5.01	5.01	22.93	36.99
	gef.:	30.26	5.12	5.06	23.25	36.31
Rh[DPDC] ₃	ber.:	39.96	6.65	6.65	30.38	16.36
	gef.:	38.27	5.43	5.69	28.27	22.34

Der für das Rhodium DPDC gefundene Metallgehalt ist deutlich höher als der anhand der Formelstöchiometrie theoretisch berechnete Wert. Es wird somit angenommen, daß sich bei diesem Chelat Di- oder gar Trimere gebildet haben. Eine Röntgenanalyse könnte die Annahme beweisen. Leider konnten vom Rhodium DPDC keinerlei kristalline Proben hergestellt werden, somit bleibt die Di- oder Trimerisierung nur eine vage Vermutung.

5.2.2 ¹H-NMR-Spektroskopie der Chelatlösungen

Die Spektren wurden als Serviceleistung in der Organischen Chemie der Universität Siegen an dem Gerät AC-200 der Firma Bruker gemessen (Betriebsfrequenz 200 MHz). Als Lösungsmittel wurde CDCl₃ mit TMS als innerem Standard verwendet.

Es zeigte sich, daß die chemische Verschiebung der Protonensignale der drei Chelatkomplexe - soweit eine eindeutige Zuordnung möglich war - weitgehend übereinstimmten.

Tabelle 4: Identifizierte Protonensignale der DPDC Chelatkomplexe.

¹ H-Signal	Pd[DPDC] ₂	Rh[DPDC] ₃	Pb[DPDC] ₂
-CH ₃	1.41 ppm	1.42 ppm	1.42 ppm
H ₂ O	2.19 ppm	2.19 ppm	2.18 ppm
-CH	3.48 ppm	-	3.50 ppm
CHCl ₃	7.24 ppm	7.24 ppm	7.24 ppm

Aufgrund der Signale von Wasser und der Verunreinigungen durch Zerfallsprodukte ist keine eindeutige Zuordnung der Signalintensitäten zu den relativen Protonenzahlen möglich. Die ¹H-NMR-Spektren der Chelate des Bleis und von Rhodium zeigen eine Aufspaltung der Methylprotonenresonanz, möglicherweise durch den Anisotropieeffekt, der durch den π -

Bindungscharakter der C-N-Bindung verursacht wird. Palladium und Blei zeigen entsprechend der Elementanalyse auch im NMR-Spektrum die höchste Reinheit.

5.2.3 UV/VIS-Spektroskopie

Zur Aufnahme der UV/VIS-Spektren der drei Chelate wurde eine genau abgewogene Substanzmenge gelöst und durch Verdünnung eine Lösung im Konzentrationsbereich von 10^{-5} mol/l hergestellt. Als Lösungsmittel wurde bei $\text{Pb}[\text{DPDC}]_2$ und $\text{Rh}[\text{DPDC}]_3$ Methanol verwendet. Bei $\text{Pd}[\text{DPDC}]_2$ war es aufgrund der geringen Löslichkeit in Methanol notwendig auf Chloroform auszuweichen. Die Messung der frisch hergestellten Lösungen erfolgte an einem Zweistrahl-Spektralphotometer der Fa. Perkin-Elmer mit einer 1cm-Quarzküvette. (vgl. Abbildung 8)

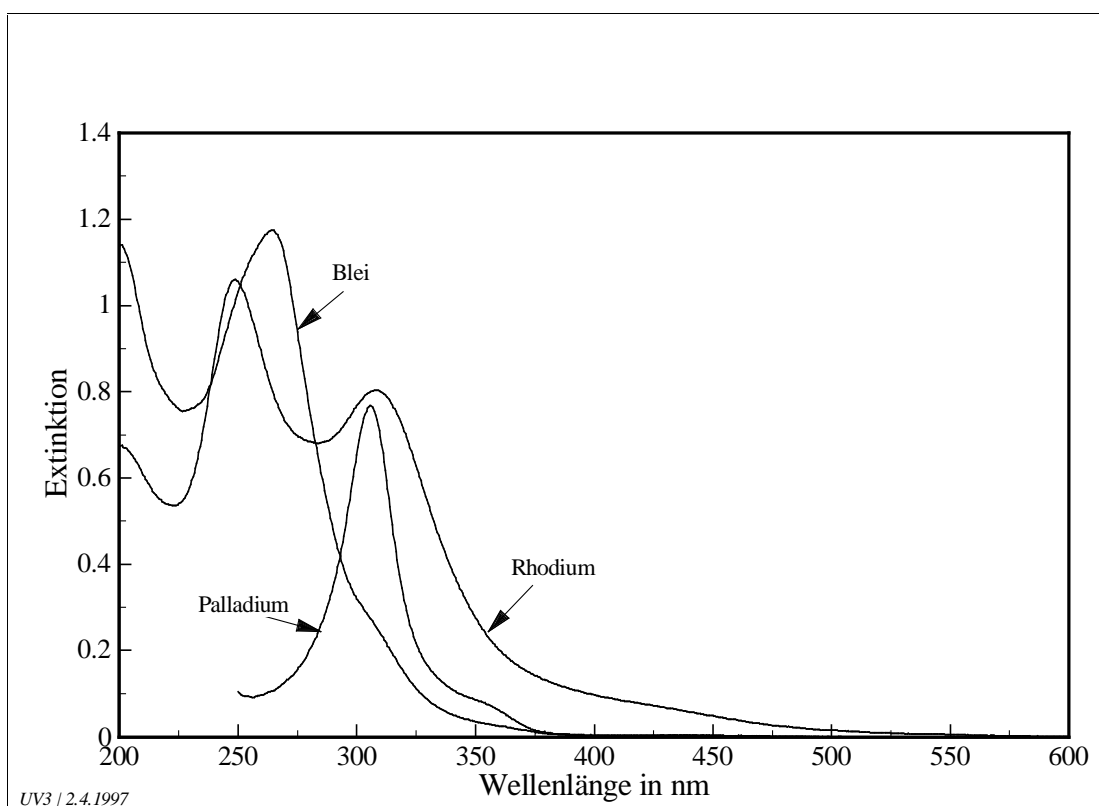


Abbildung 8: UV/VIS-Extinktionen der Chelate

5.2.3.1 Extinktionsmaxima und Extinktionskoeffizienten

Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Spektrenauswertung und die berechneten Werte für die molaren Extinktionskoeffizienten.

Tabelle 5 UV-Vis Spektrenauswertung der DPDC-Chelate

Substanz	Lösungsmittel	Konz. [mol/l]	λ_{\max} /[nm]	ϵ [l/mol•cm]
Pb[DPDC] ₂	Methanol	$3.4 \cdot 10^{-5}$	264	$3.4 \cdot 10^4$
Rh[DPDC] ₃	Methanol	$2.7 \cdot 10^{-5}$	248	$3.9 \cdot 10^4$
			308	$3.0 \cdot 10^4$
Pd[DPDC] ₂	Chloroform	$1.1 \cdot 10^{-5}$	306	$6.9 \cdot 10^4$

5.2.4 IR-Spektren der Chelate

Die fast identischen Spektren zeigen die breite, von Wasser stammende Absorption der O-H-Streckschwingung bei $3700-3100\text{cm}^{-1}$. Die C-H-Valenzschwingungen der Isopropylgruppe des Liganden zeigten mittelstarke Absorptionen im Bereich von $2950-2900\text{cm}^{-1}$. Die C-N-Valenzschwingung ist eindeutig als starke Absorption bei $1460-1495\text{cm}^{-1}$ einzuordnen. Schwingungen der Gruppierung C-N-S liegen erfahrungsgemäß im Bereich von $1300-1000\text{cm}^{-1}$.

Tabelle 6: Die Frequenzen der stärksten IR-Absorptionen der DPDC Chelate

	Pd[DPDC] ₂	Rh[DPDC] ₃	Pb[DPDC] ₂
$\nu(\text{C-N}),\text{cm}^{-1}$	1494 vs	1462 vs	1475 s
$\nu(\text{C-N-S}),\text{cm}^{-1}$	1383 m	1370 m	1367 m
	1334 vs	1326 vs	1310 vs
	1145 m	1147 m	1144 m
	1036 m	1034 m	1041 m
$\nu(\text{C-S}),\text{cm}^{-1}$	939 m	949 m	937 m
	906 m	908 m	904 m
	845 m	847 m	847 m
	798 m	801 m	786 m

Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen mit Literaturwerten war im Fall von Pd[DPDC]₂ möglich⁴³. Es zeigte sich eine Übereinstimmung der Absorptionsfrequenzen mit einer Genauigkeit von $\Delta\nu=2\text{cm}^{-1}$.

⁴³ C. G. Sceney, R. J. Magee, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **10**, 323, (1974) [110]

5.2.5 Röntgenanalyse der Dithiocarbamate

Zur weiteren Charakterisierung und zur Aufklärung der Struktur der Dithiocarbamate wurden sowohl Pulverdiffraktometrische (PD) Untersuchungen als auch Einkristallröntgenaufnahmen – sofern sich Einkristalle der Chelate züchten ließen - angefertigt. Bei den Dithiocarbamaten ließen sich lediglich von der Palladiumspecies Einkristalle herstellen. Die Rhodium- und Bleidithiocarbamate wurden deshalb nur mit PD untersucht.

Als Grundlage der Röntgen-Kristallographie – bei der die innere Struktur von Kristallen mit Hilfe von Röntgenstrahlen untersucht wird - dient die BRAGGSche Gleichung. Sie lautet:

Gleichung 15: Die Braggsche Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta$$

Dabei ist: n: Beugungsordnung

λ : Wellenlänge des verwendeten monochromatischen Röntgenlichtes

ϑ : Beugungswinkel

In dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Röntgenmethoden verwendet:

1. Die Pulvermethode:

Wenn die Probe pulverförmig ist, wird ein Teil der Mikrokristallite die o.g. Braggsche Bedingung erfüllen. Einige dieser Kriställchen werden z.B. so orientiert sein, daß ihre (111)-Ebenen mit dem Abstand d_{111} im Winkelabstand 2ϑ vom ursprünglichen Strahl zu einer Beugungsintensität führen. Das Beugungsmuster besteht aus Reflexen von all den Sätzen von (hkl)-Ebenen, die gerade das Braggsche Gesetz erfüllen.

In den in dieser Arbeit verwendeten Pulverdiffraktogrammen sind die Intensitäten der gebeugten Röntgenstrahlen gegen den Winkel 2ϑ aufgetragen.

2. Die Einkristallmethode

Dabei muß die Probe ein Einkristall sein. Dieser wird in einen monochromatischen Röntgenstrahl justiert und während der Messung gedreht. Durch die Drehung des Kristalls wird gewährleistet, daß der Kristall im Röntgenstrahl hin und wieder derart orientiert ist, daß die Braggsche Beziehung erfüllt wird.⁴⁴

⁴⁴ P. W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH-Verlag, 1. Aufl. S567 (1988) [111]

5.2.5.1 Röntgenanalyse des Palladium DPDC

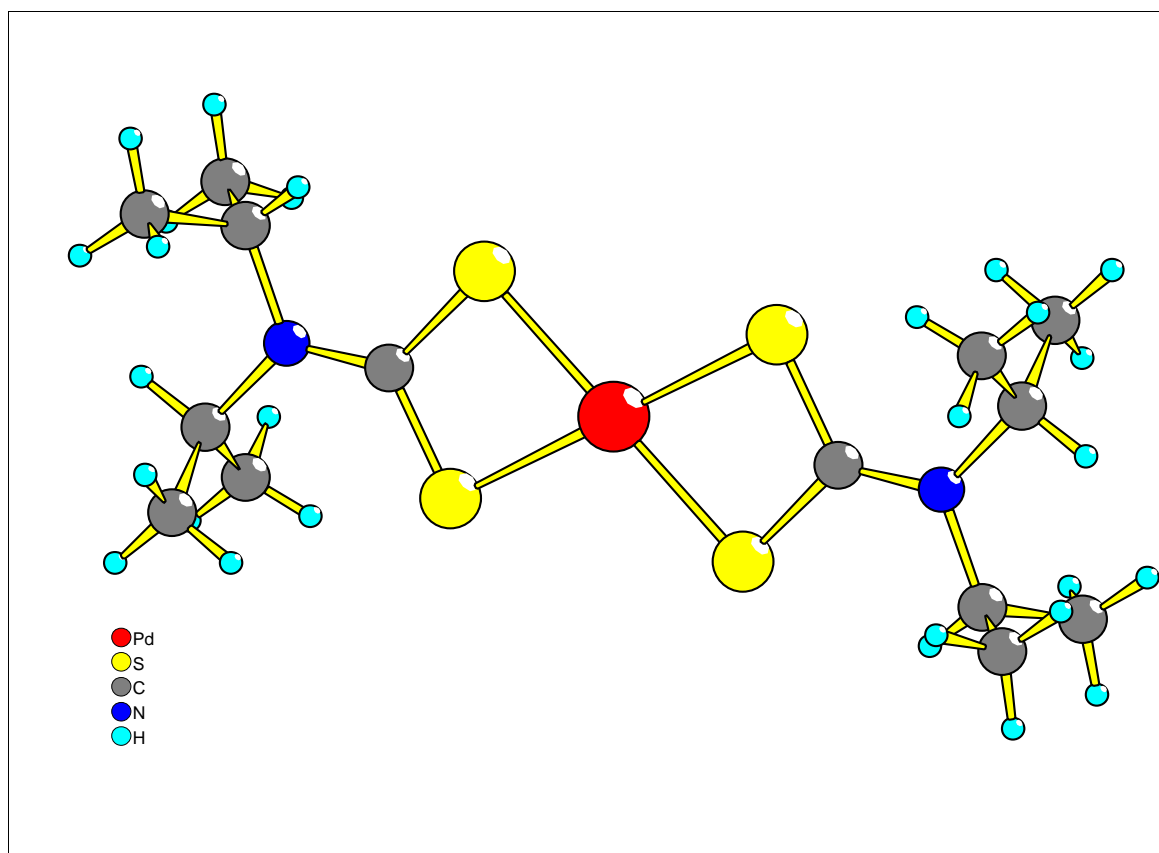


Abbildung 9: Struktur eines Palladium DPDC Moleküls aus Einkristallröntgendaten

Aus den Einkristallröntgenaufnahmen und dem Pulverdiffraktogramm ließen sich die Gitterkonstanten des Palladium DPDC berechnen.

Anhand der Röntgendaten kristallisiert das Palladium DPDC im monoklinen Kristallsystem mit einem Zellvolumen von 2147.46 (± 1.98) Å³. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle sind in Tabelle 7 angegeben

Tabelle 7: Gitterkonstanten des Palladium DPDC

A in Å (Abweichung)	B in Å (Abweichung)	C in Å (Abweichung)	α (Abweichung)	β (Abweichung)	γ (Abweichung)
8.1558 (0.0031)	18.1115 (0.0057)	14.8356 (0.0071)	90.000° (0.000)	101.496° (0.033)	90.000° (0.000)

Das in Abbildung 10 dargestellte PD des Palladium DPDC zeigt neben dem kristallinen auch einen amorphen Anteil.

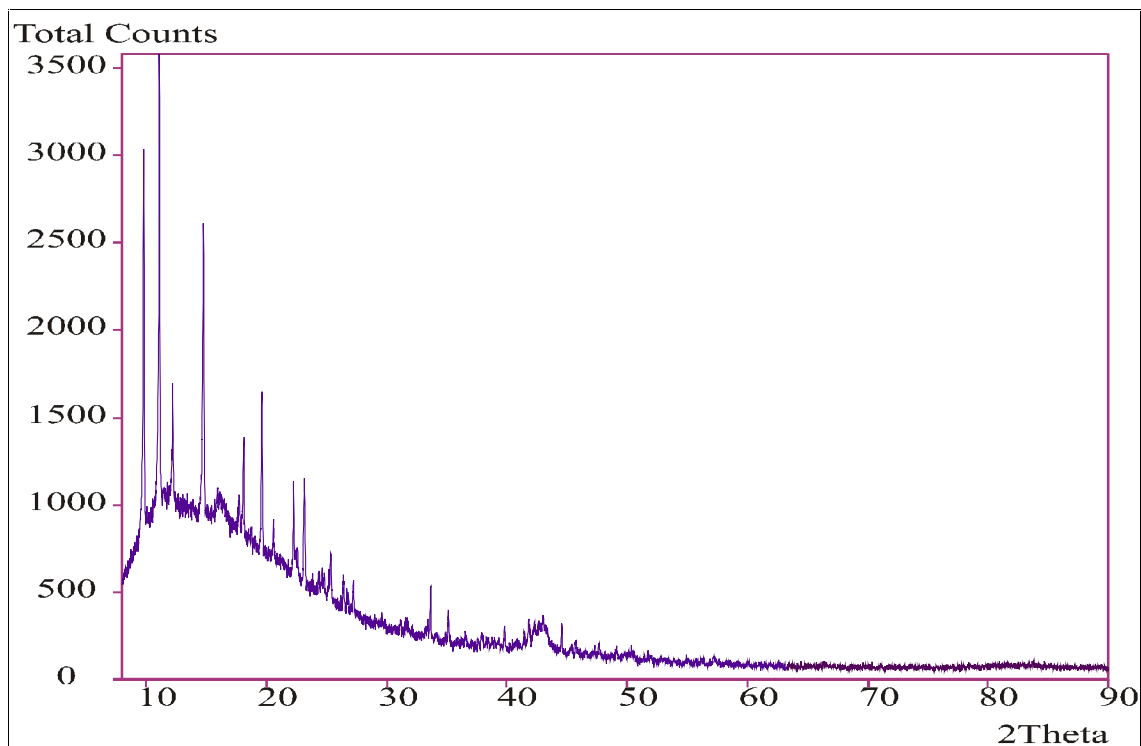


Abbildung 10: PD des Palladium DPDC

Am steilen Anstieg der Basislinie bei ca. 10 2-Theta bis auf einen Wert von etwa 1200 Counts erkennt man den relativ hohen amorphen Anteil bei dem pulverdiffraktometrisch untersuchten Palladium DPDC. Bei einem vollständig kristallinen Pulver wäre der Verlauf der Basislinie dagegen linear.

5.2.5.2 Röntgenanalyse des Blei DPDC

Beim Blei DPDC schlugen sämtliche Versuche Einkristalle zu züchten fehl. Das feinkristalline Pulver wurde daher lediglich mit einem Pulverdiffraktometer STOE untersucht. In Abbildung 11 erkennt man, daß bei dem untersuchten Produkt neben den kristallinen Anteilen auch amorphe vorhanden waren.

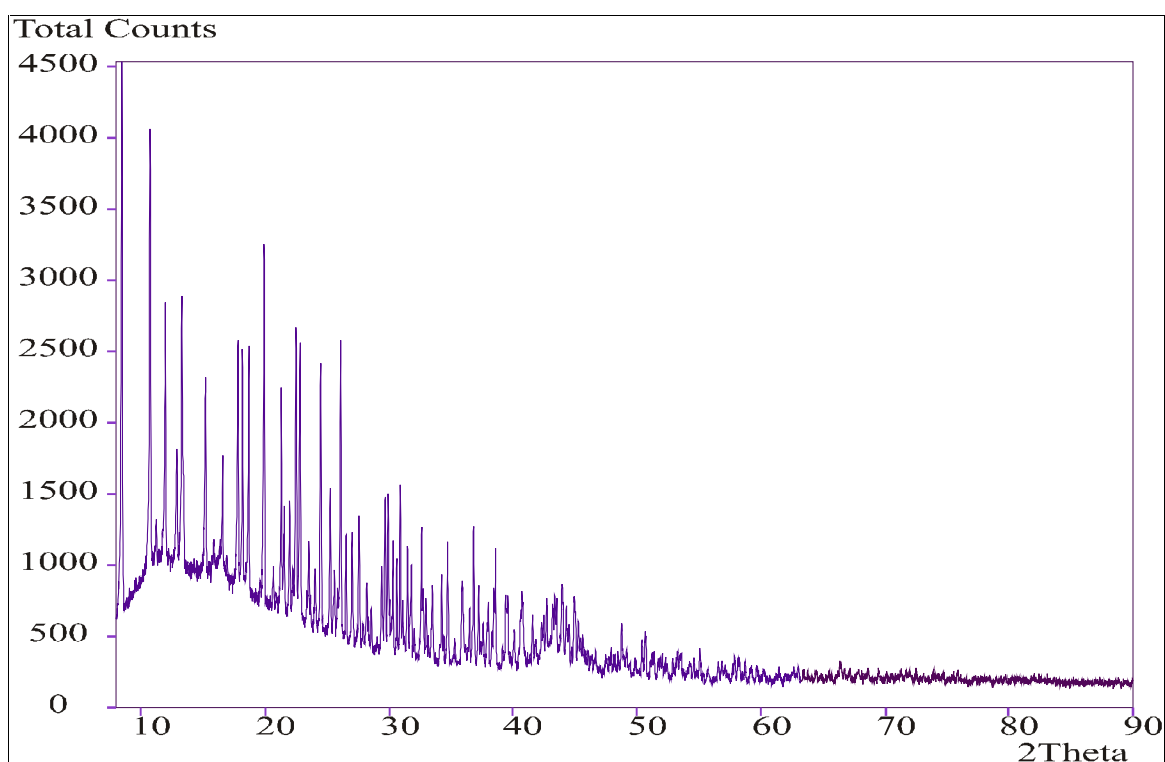


Abbildung 11: PD des Blei DPDC

Der steile Anstieg der Basislinie im Bereich geringer Beugungswinkel weist auf einen relativ hohen amorphen Anteil im untersuchten Kristallpulver hin. Ab etwa 50 2 Theta Einheiten sind keine Reflexe mehr zu erkennen. Die weist auf eine große Elementarzelle des Blei DPDC hin.

5.2.5.3 Röntgenanalyse des Rhodium DPDC

Das Rhodium DPDC erwies sich als nicht kristallisierbar. Es konnten weder Einkristalle gezüchtet werden noch Kristallpulver präpariert werden. Das in Abbildung 12 dargestellte PD der Rhodium DPDC zeigt, daß die untersuchte Probe vollständig amorph war.

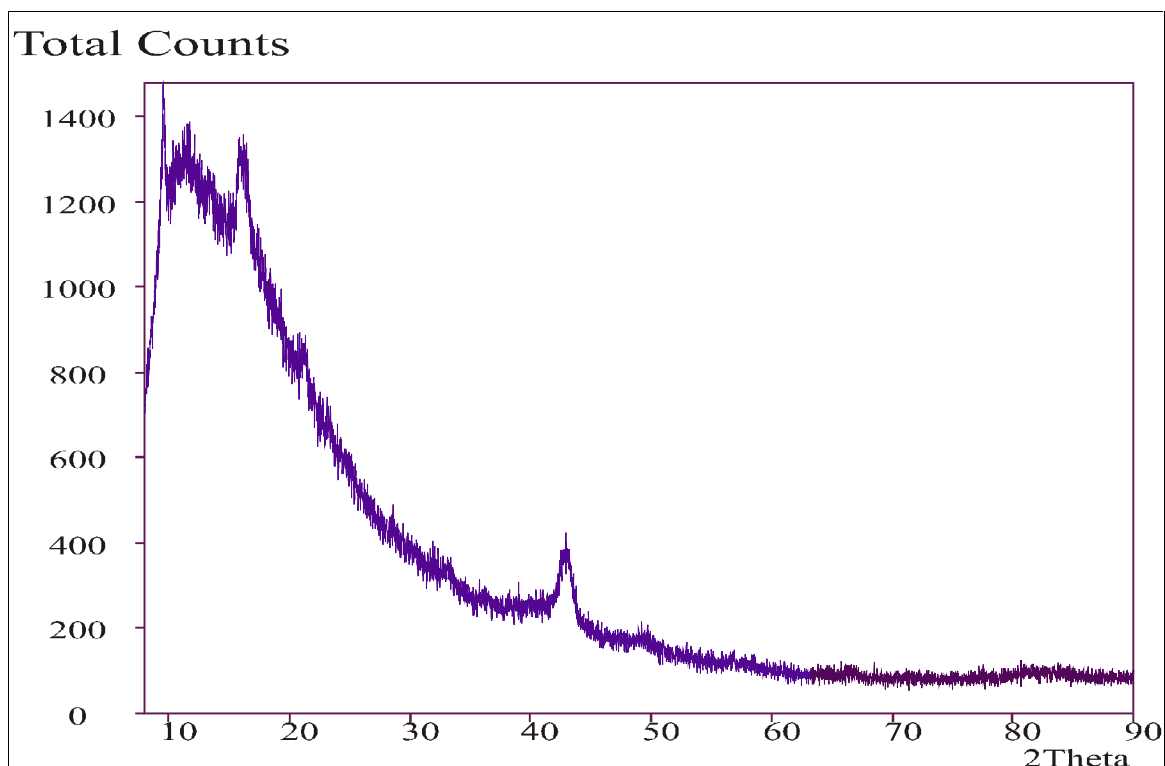


Abbildung 12: PD des Rhodium DPDC

5.3 Identifizierung der Methylthioglykolatchelate

5.3.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Beller, Göttingen durchgeführt. Die gemessenen Ergebnisse werden in Tabelle 8 den berechneten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 8 Ergebnisse der Elementaranalyse der MTG Chelate

Substanz		C [%]	H [%]	S [%]	Metall [%]
Pb[MTG] ₂	berechnet	17.18	2.88	15.29	49.39
	gemessen	-	-	-	-
Pd[MTG] ₂	berechnet	22.61	3.80	20.12	33.39
	gemessen	22.97	3.18	20.51	33.26
Rh[MTG] ₃	berechnet	25.84	3.61	22.99	24.60
	gemessen	19.67	3.20	19.11	28.80

5.3.2 ¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Gerät des Typs Bruker AC-200 (Betriebsfrequenz 200 MHz) aufgenommen. Die Proben wurden in CDCl₃ (TMS als innerem Standard) gelöst. Neben den Spektren der Chelaten des Blei und Palladium wurde zum Vergleich auch das ¹H-NMR-Spektrum des reinen Liganden Methylthioglykolat aufgenommen.

Wegen des Abschirmungseffektes, welchen die Zentralatome auf die Protonenresonanzsignale der Liganden ausüben, ist eine Aussage über die Reinheit der Chelate mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie nicht zu treffen. Geringe Spuren an Verunreinigungen scheinen im Vergleich mit den Produktsignalen als Hauptbestandteil vorzuliegen.

Tabelle 9 Protonensignale des reinen Methylthioglykolates

Signal	Art	Integration	Zuordnung
0.0 ppm	Singulett	11	TMS
2.1 ppm	Triplett	34	-SH
3.3 ppm	Doublett	58	-CH ₂ -
3.8 ppm	Singulett	89	-O-CH ₃
7.3 ppm	Singulett	3	CHCl ₃

Tabelle 10 Identifizierte Protonensignale der MTG-Chelate

¹ H-Signal	Pb[MTG] ₂	Pd[MTG] ₂
TMS	0.0 ppm	0.0 ppm
H ₂ O	---	1.6 ppm
-CH ₂ - Chelat	1.6 ppm	3.2 ppm
MTG	---	3.3 ppm
-CH ₃ Chelat	2.2 ppm	3.8 ppm
MTG	---	4.0 ppm
CHCl ₃	7.3 ppm	7.3 ppm

Anhand der ¹H-NMR-Spektren kann man erkennen, daß das Blei(II)methylthioglykolat sehr rein ist, denn es finden sich weder Signale von reinem Methylthioglykolat noch von Wasser. Das Palladium(II)methylthioglykolat ist hingegen sowohl mit nicht reagiertem Methylthioglykolat als auch mit einer Spur Wasser verunreinigt.

5.3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Von Palladium(II)methylthioglykolat wurde ein UV/VIS-Spektrum im Bereich von 250 nm bis 750 nm aufgenommen. Für die Messung wurden 39.5 mg Pd[MTG]₂ in 25 ml Chloroform gelöst und diese Lösung nochmals 1:20 verdünnt. Die Messung wurde mit einem Perkin-Elmer Zweistrahl-Spektralphotometer in 1 cm - Quarzküvetten mit Chloroform als Referenz vorgenommen.

Am Spektralphotometer wurden bei der Messung folgende Einstellungen verwendet:

Scan Speed 2 nm/s

Span 0.5

Chart 20 nm/inch

Das Spektrum des Palladium(II)methylthioglykolat zeigt drei Extinktionsmaxima.

Tabelle 11 UV-Vis Spektrenauswertung der MTG-Chelate

Substanz	Konzentration [mol/l]	Extinktion E	λ _{max} [nm]	ε _λ [l/mol•cm]
Pd[MTG] ₂	2.50 • 10 ⁻⁴	0.45	392	1800
		0.96	328	3840
		1.10	263	4400

5.3.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Gerät des Typs Bruker-IFS25 als Kaliumbromid-Presslinge in einem Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen.

In der nachfolgenden Tabelle sind die dabei identifizierten Schwingungen den einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet.

Tabelle 12: Die Frequenzen der stärksten IR-Absorptionen der MTG Chelate

Schwingung	Pb[MTG] ₂	Pd[MTG] ₂	Rh[MTG] ₃	Literatur*
-O-CH ₃ ν_{sym}	2950	2952	2952	2960
ν_{as}	2844	2843	2845	2870
δ_{sym}	1380	1391	1386	1380
δ_{as}	1445	1435	1435	1470
-CH ₂ - ν_{sym}	3008	3002	2998	2930
ν_{as}	2909	2916	2912	2850
δ_{sym}	1445	1435	1435	1470
twist.	1295	1292	1295	1300
-O-C=O $\nu_{\text{C=O}}$	1727	1734	1733	1750-1735
$\nu_{\text{C-O}}$	1196	1193	1193	1200
δ_{as}	1435	1435	---	1440
ν_{as}	2971	---	---	2960
-C-S- $\nu_{\text{C-S}}$	581	567	567	730-570
H ₂ O $\nu_{\text{O-H}}$	3438	3455	3423	3650-3400

* H. Günzler, H. Böck, IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim (1983)

5.3.5 Röntgenanalyse der MTG Chelate

Zur weiteren Charakterisierung und zur Aufklärung der Struktur der Methylthioglykolate wurden Pulverdiffraktometrische (PD) Röntgenanalysen angefertigt. Bei den Methylthioglykolaten ließen sich allerdings keine Einkristalle herstellen. Eine Bestimmung der Gitterkonstanten und der Raumgruppe war somit nicht möglich.

5.3.5.1 Röntgenanalyse des Palladium MTG

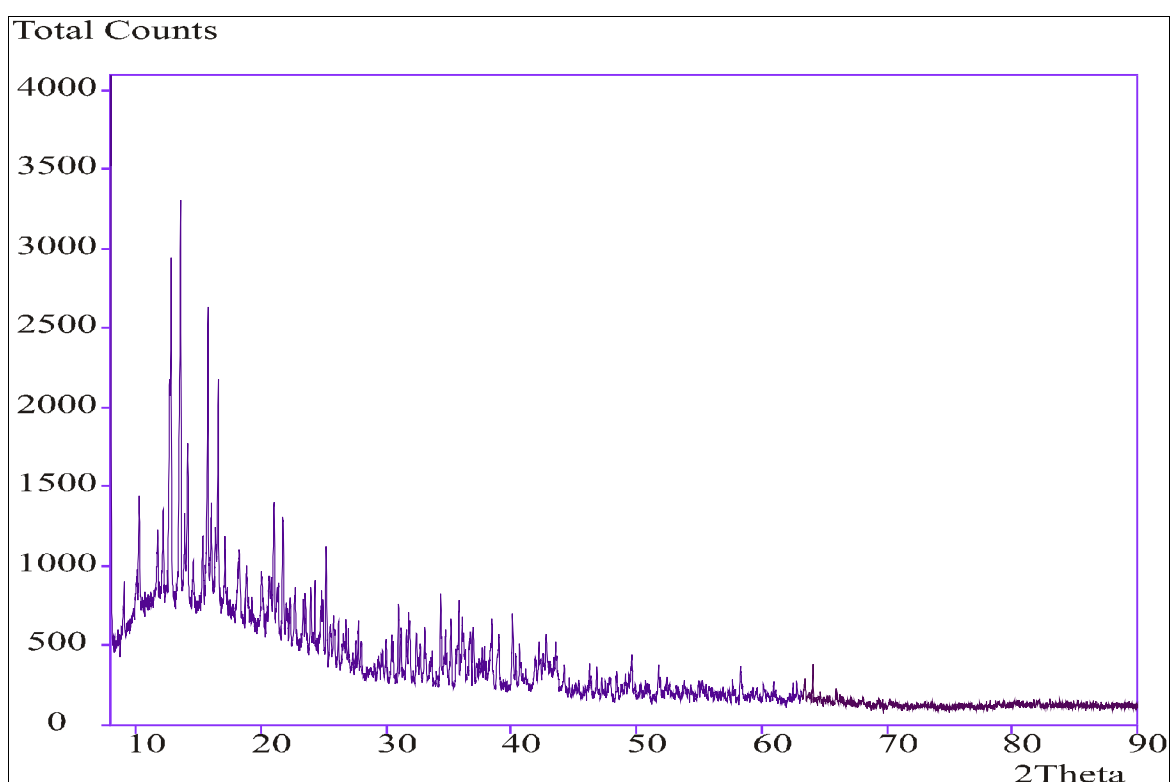


Abbildung 13: PD des Palladium MTG

Am nichtlinearen Verlauf der Basislinie in Abbildung 13 im Bereich geringer Beugungswinkel erkennt man den relativ hohen amorphen Anteil im untersuchten Kristallpulver. Ab etwa 65 2 Theta Einheiten sind keine Reflexe mehr zu erkennen. Dies weist auf eine große Elementarzelle des Palladium MTG hin. Es konnten keine Gitterkonstanten berechnet werden, da keine Einkristalldaten zur Verfügung standen.

5.3.5.2 Röntgenanalyse des Rhodium MTG

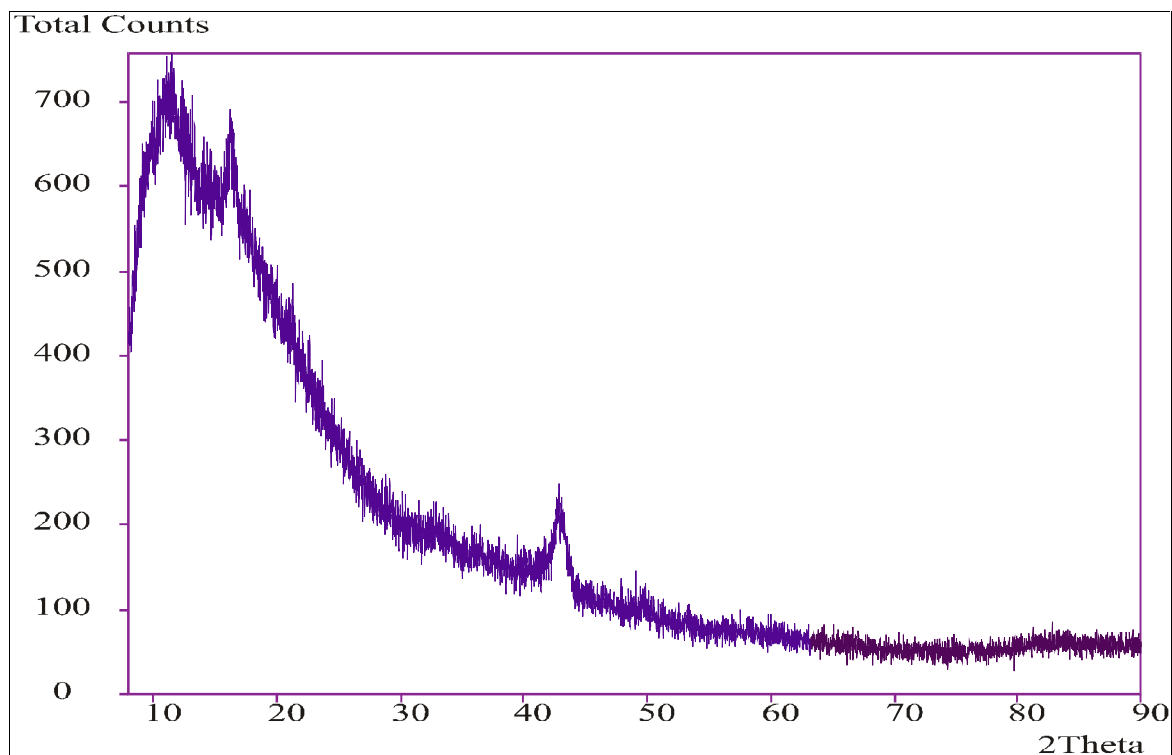


Abbildung 14: PD des Rhodium MTG

Das in Abbildung 14 dargestellte PD des Rhodium MTG zeigt eindeutig, daß die untersuchte Substanz vollständig amorph war. Alle Versuche Kristallpulver oder gar Einkristalle herzustellen schlugen fehl.

5.4 Identifizierung der 2,2,6,6-Tetramethylheptandionchelate

5.4.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor Beller, Göttingen durchgeführt. Die gemessenen Ergebnisse werden in Tabelle 13 den berechneten Werten gegenübergestellt.

Tabelle 13: Ergebnisse der Elementaranalyse der THD Chelate

Substanz		C [%]	H [%]	Metall [%]
Pd[THD] ₂	berechnet	55,64	8,49	22,40
	gemessen	56,87	8,09	21,57

5.4.2 ^1H -NMR-Spektroskopie

Die ^1H -NMR-Spektren wurden an einem Gerät des Typs Bruker AC-200 (Betriebsfrequenz 200 MHz) aufgenommen. Die Proben wurden in CDCl_3 (TMS als innerem Standard) gelöst.

Tabelle 14: Identifizierte Protonensignale der THD-Chelate

^1H -Signal	THD	$\text{Pd}[\text{THD}]_2$
TMS	0.0 ppm	0.0 ppm
$-\text{CH}_3$	1.2 ppm	1.2 ppm
H_2O	1.6 ppm	---
$-\text{CH}$	5.7 ppm	5.7 ppm
CHCl_3	7.3 ppm	7.3 ppm

5.4.3 UV/VIS-Spektroskopie

Eine Substanzmenge von 28 mg wurde in 25 ml Chloroform gelöst und um den Faktor 10 verdünnt. Die Messung der frisch hergestellten Lösungen erfolgte an einem Zweistrahl-Spektralphotometer UV/Vis/NIR- λ 19 der Fa. Perkin-Elmer mit einer 1cm-Quarzküvette. Der vermessene Wellenlängenbereich lag zwischen 210 und 750 nm.

5.4.3.1 Extinktionsmaxima und Extinktionskoeffizienten

Tabelle 15: UV-Vis Spektrenauswertung der THD-Chelate

Substanz	Lösungsmittel	Extinktion	$\lambda_{\text{max}}/[\text{nm}]$	ϵ [$\text{l/mol}\cdot\text{cm}$]
$\text{Pd}[\text{THD}]_2$	Chloroform	0,965	237	4075
		0,440	329	1858

5.4.4 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Gerät des Typs Bruker-IFS25 aufgenommen. Die Substanzen wurden als Kaliumbromid-Presslinge in einem Bereich von $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ untersucht. In der nachfolgenden Tabelle sind die identifizierten Schwingungen den einzelnen funktionellen Gruppen zugeordnet.

Tabelle 16 Die Frequenzen der stärksten IR-Absorptionen der THD Chelate

Schwingung	Pd[THD] ₂	Literatur
CH ₃ ν _{sym}	2865	2870
ν _{as}	2905	2960
δ _{sym}	1378	1380
δ _{rock}	1025	1020
-CH δ	1456	1460
=CH ν	2961	3080
=CH δ _{oop}	762	760
C-O _{as}	1590	1610
C-O _{sym}	1539	1520
C-CH ₃ δ	1277	1260
C-CH ₃ δ	1199	1200
C=C ν	936	930
δ-Ring	680 657	670 650

Zur Charakterisierung des Rhodium THD wurde ein mit Hilfe der fast atom bombardement (FAB) Ionisierungstechnik erstelltes Massenspektrum herangezogen.

Bei dieser speziellen Methode wird das in 3-Nitrobenzylalkohol gelöste Chelat auf eine Metalloberfläche aufgetragen und im Massenspektrometer mit Xenonatomen beschossen, die durch eine Potentialdifferenz von 6 kV beschleunigt wurden. Bei dieser relativ sanften Ionisierungstechnik werden sowohl Fragmente gebildet als auch schwerflüchtige und thermolabile Moleküle ionisiert. Im Massenspektrum findet sich daher auch der Molekülpeak des Rhodium THD.

Tabelle 17: Auswertung des FAB Massenspektrums für Rh[thd]₃

	Rh[thd] ₃ ⁺ m/z (rel. Int.)	Rh[thd] ₂ ⁺ m/z (rel. Int.)	Rh[thd] ⁺ m/z (rel. Int.)
Molekülpeak	652 (41)	469 (100)	
Peak Molekül-H ⁺	653 (25)	470 (39)	285 (8)

Das Massenspektrum wurde freundlicherweise von Andreas Ammann in Idaho aufgenommen.

Die Auswertung des Massenspektrums zeigt, daß das Rhodium THD keine Verunreinigungen enthielt. Ferner ist das Spektrum im höheren Molekulargewichtsbereich frei von Matrixpeaks und Peaks von einer eventuellen Reaktion der Matrix mit dem Substrat.

Im FAB-Massenspektrum tritt häufig neben dem Molekülpeak ein Peak des protonierten Moleküls auf, dessen relative Intensität jedoch geringer ist.

Die Molekülonen zerfallen zunächst unter Abspaltung eines Liganden zu Ionen des Typs $\text{Rh}[\text{thd}]_2^+$. Dieses Fragment zeigt im Spektrum ebenfalls sowohl einen Peak für das Ion – dessen sehr hohe Intensität diesen zum Basispeak macht - als auch einen Peak für die protonierte Form dieses Ions. Das Spektrum zeigt desweiteren auch einen Peak vom Typ $\text{Rh}[\text{thd}]^+$ mit vergleichsweise geringer Intensität. Von diesem Fragment wurde jedoch keine protonierte Form gefunden.

Im unteren Molmassenbereich finden sich im Spektrum Peaks mit einem m/z-Wert kleiner als dem von $\text{Rh}[\text{thd}]^+$, deren relative Intensitäten sogar recht hoch sind. Diese Fragmente stammen von der Matrix 3-Nitrobenzylalkohol und wirken sich auf die eindeutige Charakterisierung des Chelates nicht störend aus.

5.4.5 Röntgenanalyse der THD Chelate

Zur weiteren Charakterisierung und zur Aufklärung der Struktur der THD Chelate wurden sowohl Pulverdiffraktometrische (PD) Untersuchungen als auch Einkristallröntgenaufnahmen – sofern sich Einkristalle der Chelate züchten ließen - angefertigt. Bei den Tetramethylheptandionaten ließen sich lediglich von der Palladiumspecies Einkristalle herstellen. Das Rhodium THD wurden deshalb nur mit PD untersucht.

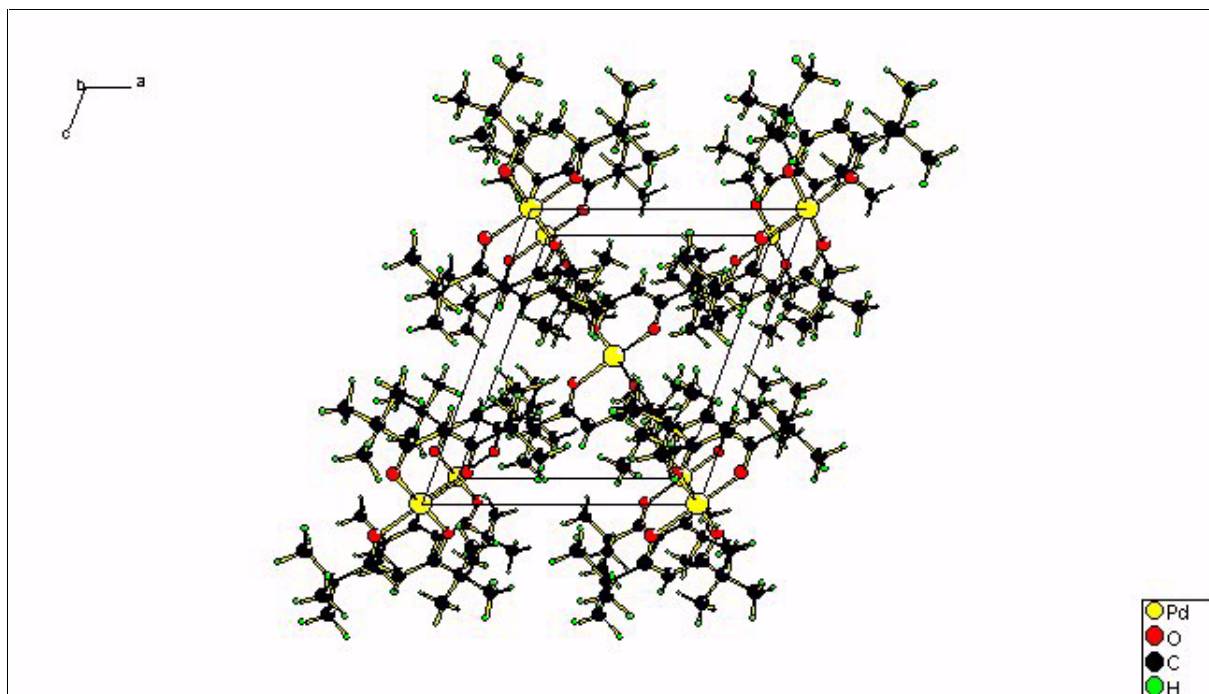


Abbildung 15: Struktur einer Palladium THD Elementarzelle

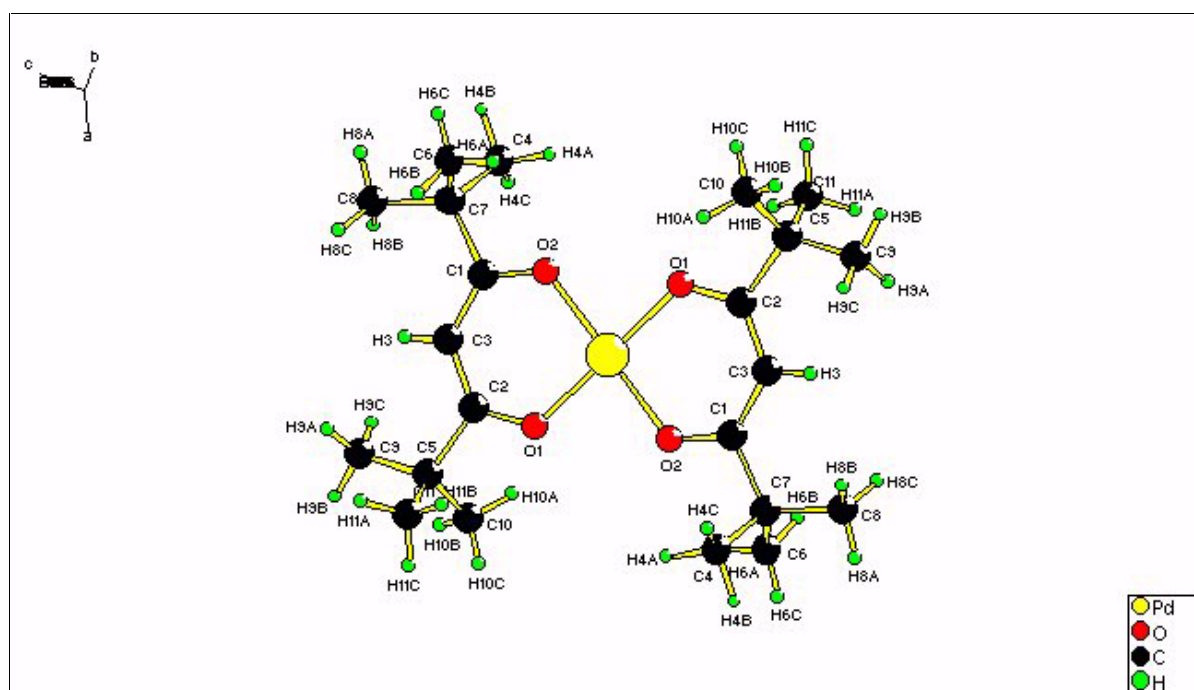


Abbildung 16: Struktur eines Palladium THD Moleküls aus Einkristallröntgendaten

Aus den Einkristallröntgenaufnahmen und dem Pulverdiffraktogramm ließen sich die Gitterkonstanten des Palladium THD berechnen.

Anhand der Röntgendaten kristallisiert das Palladium THD im monoklinen Kristallsystem mit einem Zellvolumen von 1251.44 (± 0.10) Å³. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle sind in Tabelle 18 angegeben. Die Raumgruppe der Substanz ist $P2_{1/M}$.

Tabelle 18: Gitterkonstanten des Palladium THD

A in Å (Abweichung)	B in Å (Abweichung)	C in Å (Abweichung)	α (Abweichung)	β (Abweichung)	γ (Abweichung)
9.8565 (0.0006)	12.0197 (0.0008)	11.2539 (0.0007)	90.000° (0.000)	110.179° (0.005)	90.000° (0.000)

Das in Abbildung 17 dargestellte PD zeigt einen wesentlich geringeren amorphen Anteil im pulverdiffraktometrisch untersuchten Palladium THD verglichen mit dem des Palladium DPDC.

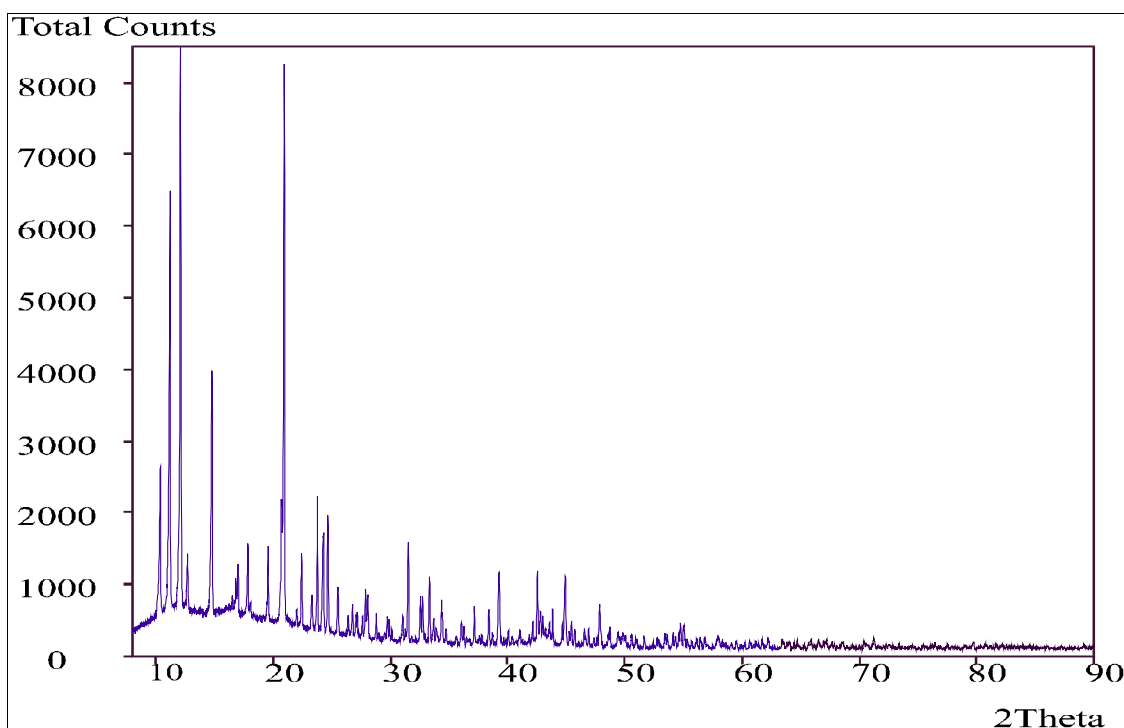


Abbildung 17: PD des Palladium THD

5.4.5.1 Röntgenanalyse des Rhodium THD

Röntgenografisch untersucht erwies sich auch das Rhodium THD – wie in Abbildung 18 zu erkennen ist - als vollständig amorph.

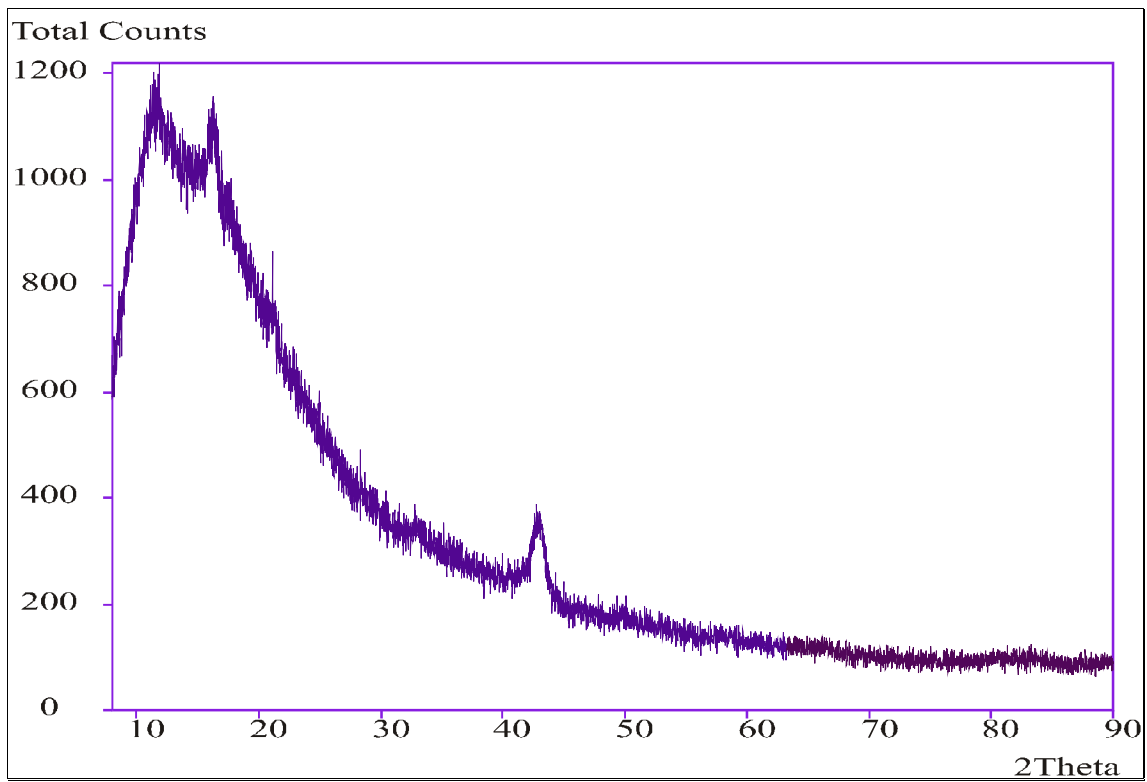


Abbildung 18: PD des Rhodium THD

6 Experimenteller Teil

Alle Experimente, die zu den vorliegenden Ergebnissen führten, sind im Arbeitskreis für Analytische Chemie I der Universität Siegen vorgenommen worden.

Zahlreiche andere Arbeitsgruppen verwendet entweder statisch-spektroskopische⁴⁵ Methoden oder dynamische Methoden mit offline Quantifizierung⁴⁶ zur Löslichkeitsbestimmung. Hier soll eine dynamisch - spektroskopische Technik zum Einsatz kommen.

Bei der Verwendung statisch-spektroskopischer Methoden kommen entweder Autoklaven mit Sichtfenster zu Einsatz die von ihrer Geometrie her so bemessen sein müssen, daß sie im Strahlengang eines Spektrometers Platz finden oder die Fenster im Autoklaven werden über Lichtwellenleiter mit dem Spektrometer verbunden.

Die Platzierung eines Autoklaven direkt im Spektrometer ist sicherlich mit einem erheblichen Aufwand in puncto Thermostatisierung des Fluids und Aufrechterhaltung der Druckverhältnisse verbunden. Außerdem müßte beim Wechsel der zu bestimmenden Substanz der Autoklav wieder aus dem Spektrometer entfernt und gründlich gesäubert werden. Ein weiteres Problem stellt die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes dar. Der Autoklav müßte also über einen Rührmechanismus verfügen, um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen. Aus diesem Grund sind die verwendeten Gefäße relativ großvolumig, was einen hohen Verbrauch an Fluid und Substanz mit sich bringt.

Bei der Verwendung von Lichtwellenleitern hat man mit Intensitätsverlusten der Meßstrahlung des Detektors - die je nach benutztem Material ganz erheblich sein können – zu rechnen.

Die dynamische Methode mit offline Quantifizierung macht die Benutzung eines weiteren Gerätes – und diesmal nicht nur zur Kalibrierung sondern auch zur eigentlichen Konzentrationsbestimmung – notwendig. Der damit verbundene Zeitaufwand ist dementsprechend groß.

Die dynamisch- spektroskopische Methode wie sie in dieser Arbeit Anwendung fand bietet den Vorteil, daß mit kommerziell erwerblichen SFE Geräten nach relativ geringer Modifikation Löslichkeitsdaten in überkritischen Fluiden auf einfache Weise ermittelt werden können. Die Art der zu bestimmenden Substanzen ist lediglich auf die Substanzgruppen beschränkt, die der Detektor erfassen kann.

⁴⁵ M. Maiwald, Dissertation Bochum (1997) [112]

⁴⁶ Miller D J, Hawthorne S B, *Anal. Chem.* **1998**, 70, 1618-1621 [113]

6.1 Aufbau der Messapparatur

Die verwendete Messapparatur besteht im Kern aus einem speziell zur Löslichkeitsbestimmung modifiziertem Suprex MPS 225 (Suprex Corp. Pittsburgh, PA.). Die Abkürzung MPS steht für *Multi Purpose System*, was bedeutet, daß die Anlage sowohl zur überkritischen Fluid-Chromatographie als auch zur überkritischen Fluid-Extraktion verwendet werden kann und für diese Zwecke kommerziell vertrieben wird.

Das Gerät verfügt über einen Bildschirm an dem folgende Parameter abgelesen werden können:

- Druck innerhalb der Pumpe
- Schaltzeit des Schnellschaltventils
- Temperatur der Ofenraums
- Temperatur der Detektormeißzelle
- Temperatur des Restriktors
- Fließgeschwindigkeit des Fluids

Von diesen Parametern lassen sich folgende am Gerät direkt programmieren: Der Druck innerhalb der Pumpe, die Temperatur des Ofenraums, die Temperatur des Restriktors und die Schaltzeit des pneumatisch getriebenen Schaltventils.

Die Fließgeschwindigkeit des Fluids wird durch manuelles Einstellen des regelbaren Restriktors gesteuert und die Temperatur der Detektormeißzelle läßt sich am Thermostaten kontrollieren.

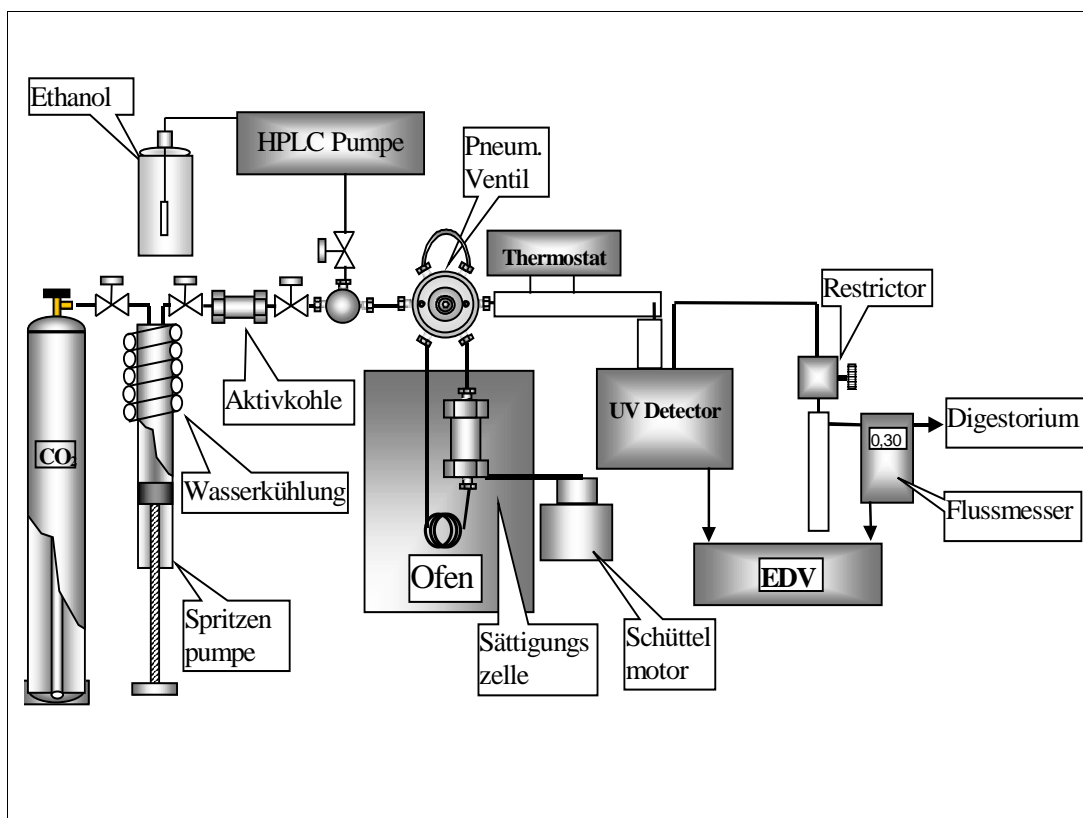


Abbildung 19: Aufbau der Messapparatur (nicht Maßstabgetreu)

6.1.1 Modifikation der Apparatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden Änderungen an der Apparatur vorgenommen:

- Der Zylinder der Spritzenpumpe wurde mit einem Silikonschlauch ($\varnothing:5\text{ mm}$) umwickelt; dieser konnte zum Zwecke der Pumpenkopf Kühlung mit kaltem Leitungswasser beschickt werden.
- Das Probeninjektionsventil mit interner Probenschleife wurde durch ein Sechs-Wege-Ventil (Valco Instruments) - im nachfolgenden Schnellschaltventil genannt- ausgetauscht.
- Die Stahlkapillaren, die außerhalb des GC Ofens von der Sättigungszelle zum Detektor führten, wurden in einen Silikonschlauch ($\varnothing:5\text{ mm}$) eingebettet; durch diesen ließ man Wasser aus einem Thermostaten fließen. (Abbildung 20)

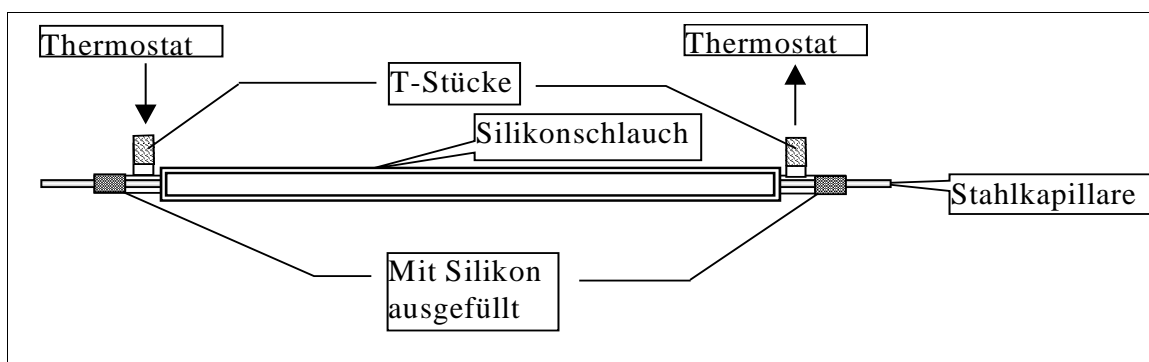


Abbildung 20: Temperiermantel der Stahlkapillaren

- Das Schnellschaltventil und die Messzelle im Detektor wurden ebenfalls durch den Thermostatenkreislauf temperiert.
- Das Gerät verfügt über einen Flammenionisationsdetektor (FID), welcher geregelt heizbar ist. Da dieser jedoch für die Löslichkeitsbestimmung nicht von Nutzen war, wurde die Heizung des FID sowie das zugehörige Thermoelement am Restriktor befestigt, wodurch dieser nun geregelt heizbar ist. Somit wird ein Verstopfen des Restriktors durch ausfrierendes Kohlendioxid vermieden.

Es wurde ausschließlich natürliche Quellenkohlendioxid mit der Reinheit *Medica* (Messer Griessheim) verwendet. Die Vorratsflasche war mit einem Steigrohr versehen und hatte kein Gasdruckpolster aus Helium. Auf den Heliumkopfdruck wurde verzichtet, da Görner et al. berichten, daß Helium einen Einfluß auf die Löslichkeit hat⁴⁷. Um das Kohlendioxid im flüssigen Aggregatzustand in die Spritzenpumpe einfüllen zu können, mußte der Pumpenkopf gekühlt werden. Bei einem Flaschendruck von ca. 57 bar genügte dazu eine Kühlung mit Leitungswasser, dessen Temperatur im Durchschnitt zehn Grad unter der Raumtemperatur lag.

Die Spritzenpumpe (Modell ISCO) faßte 250 ml flüssiges Kohlendioxid und konnte bis zu einem Maximaldruck von 400 bar betrieben werden.

Bei gaschromatografischen Untersuchungen des verwendeten Kohlendioxids wurde festgestellt, daß dieses mit Alkanen - welche vermutlich aus den Kompressoröl stammten - verunreinigt war. Zur Nachreinigung wurde deshalb eine mit Aktivkohle befüllte HPLC-Leersäule der Pumpe nachgeschaltet. Die Aktivkohle wurde vor jedem Neubefüllen der Pumpe erneuert.

Direkt nach der Gasreinigung ist ein über einen Elektromotor angetriebenes Sechs-Wege-Ventil geschaltet, durch welches wahlweise Kohlendioxid oder Ethanol durch die Messapparatur geleitet werden kann. Das Durchleiten von Ethanol ist zur Kalibrierung der Anlage notwendig (siehe 6.4).

Der weitere Weg des Lösungsmittels wird durch das Schnellschaltventil festgelegt. Die Flußrichtung führt entweder direkt zum Detektor - dieses ist zur Aufnahme der Basislinie und zum Justieren der Fließgeschwindigkeit notwendig - oder durch die Sättigungszelle zum Detektor, wo ein Aliquot der gesättigten Lösung spektroskopisch vermessen werden kann.

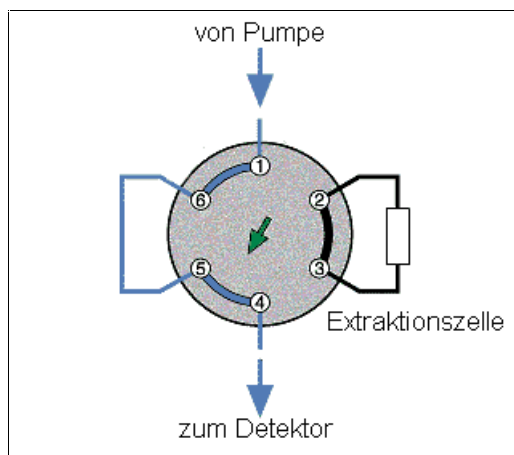


Abbildung 21: Equilibrierung

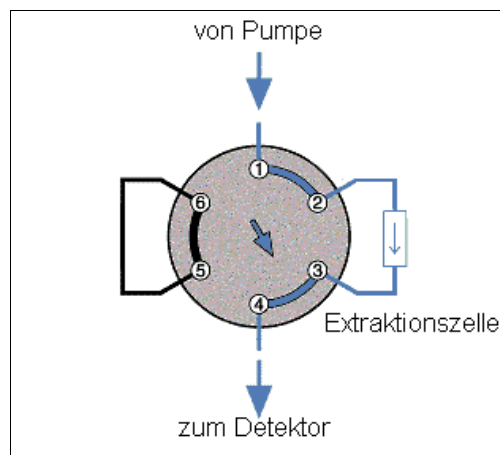


Abbildung 22: Löslichkeitsbestimmung

Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen die beiden möglichen Schaltstellungen und die dazugehörigen Fließwege des Lösungsmittels.

6.2 Equilibrierung

In die Sättigungszelle (1,027 ml, 14,5 mm x 9,5 mm i.D. SFE Zelle, Keystone Scientific, Bellefonte, PA) werden ca. 100 mg Chelat eingewogen. Die Zelle wird an beiden Seiten mit Edelstahlfritten verschlossen, fest verschraubt und an die sich im Ofenraum befindenden Edelstahlkapillaren (1.6 mm x 762 µm i.D. (1/16 in. x 0.03 in.)) angeschlossen. Die Zelle wird nun über einen Draht mit einem Schüttelmotor (cenco instrumenten b.v. Netherlands) verbunden. Anschließend werden die gewünschten Druck- und Temperaturwerte am Gerät eingegeben und die Zelle wird zunächst mind. 30 min temperiert. Im Anschluß daran schaltet man das Schnellschaltventil so, wie es in Abbildung 22 dargestellt ist. Da der Restriktor geschlossen ist, läuft das Kohlendioxid in die Sättigungszelle, der eine 1 m lange Vorwärm-

⁴⁷ Görner, T. Dellacherie, J., Perrut, M., J. Chromatogr. **514**, 309, 1990 [114]

schleife aus der o.g. Edelstahlkapillare vorgeschaltet ist. Man behält diese Schaltstellung solange bei, bis der Druck wieder den voreingestellten Wert erreicht und die Fließgeschwindigkeit des Fluids den Wert Null angenommen hat. Die entsprechenden Parameter sind am Bildschirm des Gerätes abzulesen. Sobald der Druck erreicht und der Fluß zum Stillstand gekommen ist, wird das Schnellschaltventil in die Schaltstellung, welche in Abbildung 21 dargestellt ist geschaltet. Die Sättigungszelle ist nun nach außen hin für den Stofftransport abgeschlossen und das Lösungs-gleichgewicht kann sich einstellen.

Der Auflösevorgang des Chelates und die Einstellung der Lösungs-gleichgewichtes wird durch Schütteln beschleunigt. Dazu wird der Schüttelmotors für fünf min eingeschaltet und danach für 10 min ausgeschaltet gelassen. Diesen Vorgang wiederholt man dreimal.

Inzwischen werden die Chelatreste, welche durch das Befüllen der Sättigungszelle mit dem Fluid eventuell ausgetreten sein könnten mit Hilfe von Ethanol aus der Apparatur gespült. Dazu bedient man sich der gleichen Vorgehensweise wie bei der Kalibrierung der Apparatur.

6.3 Löslichkeitsbestimmung

Zunächst wurde die Apparatur mit einem UV-Detektor (ISCO, V4) ausgerüstet, der bei einer vorher eingestellten Wellenlänge die Extinktion mißt. Ein an dieses Gerät angeschlossener Integrator (Shimadzu, C-R 1A) zeichnete dabei die vom Detektor gemessenen Werte auf und war in der Lage, die Fläche unter den Detektorpeaks durch numerische Integration zu berechnen.

Die Bestimmung der Konzentration sollte dann über zwei unterschiedliche Wege möglich sein:

1. Variante Die Höhe der Peaks repräsentiert die Extinktion. Somit kann bei bekanntem molaren dekadischen Extinktionskoeffizient ϵ und bekannter Schichtdicke der Detektorküvette mit der auf diese Weise gemessenen Extinktion die Konzentration nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet werden.

Gleichung 16: Lambert-Beersches Gesetz

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Dabei ist:

- E: Die der Peakhöhe entsprechende Extinktion
- ε : Der molare dekadische Extinktionskoeffizient
- c: Die Konzentration
- d: Die Schichtdicke der durchstrahlten Probe

Es müssen allerdings folgende Bedingungen für die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes erfüllt werden:

- Die Extinktionsmessung muß bei einer Wellenlänge erfolgen, bei der die Lösung ein Absorptionsmaximum aufweist.
- Der molare dekadische Extinktionskoeffizient darf sich beim Wechsel des Lösungsmittels nicht ändern, da die Bestimmung desselben in einem organischen Lösungsmittel erfolgt, während die eigentliche Konzentrationsbestimmung in überkritischem Kohlendioxid stattfindet.

Diese beiden Bedingungen können mit der gewählten Methode leider nicht erfüllt werden, denn:

- Bei Änderung der Lösungsmiteleigenschaften (Druck, Temperatur) verschiebt sich die Lage der Absorptionsmaxima hin zu anderen Wellenlängen. Dieses Phänomen ist unter dem Namen Solvatochromie bekannt und durch Maiwald⁴⁸ erschöpfend diskutiert worden. Es müßte folglich für jeden konkreten Druck- und Temperaturwert die Lage der Absorptionsmaxima neu bestimmt und der Detektor auf diese Wellenlänge eingestellt werden.
- Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε ist wellenlängenabhängig. Da für jeden konkreten Druck- und Temperaturwert aber eine andere Wellenlänge zur Konzentrationsbestimmung benutzt wird, würden die ermittelten Konzentrationen fehlerhaft sein.

Die Annahme, man könne mit der dynamisch-spektroskopischen Methode über die gemessenen Extinktionswerte Löslichkeiten bestimmen erwies sich somit leider als Trugschluß.

Aus diesem Grund wurde eine zweite Variante zur Konzentrationsbestimmung untersucht.

⁴⁸ M. Maiwald, Dissertation Bochum (1996) [107]

2. Variante Die Fläche unter den Peaks kann zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden nachdem eine Kalibrierung der Apparatur vorgenommen wurde. Bei der Kalibrierung wird eine kleine Menge an Chelat in die Sättigungszelle eingewogen. Diese Menge muß auf jeden Fall klein genug sein um sicher zu gehen, daß sich alles vollständig auflöst. Man erhält somit eine bekannte Konzentration die sich zur Peakfläche korrelieren läßt.

Alle auf diese Weise durchgeführten Messungen waren jedoch mit großen Standardabweichungen verbunden.

Die Suche nach den möglichen Fehlerquellen ergab als erstes, daß der Integrator zu langsam war. Dieser zeichnete das Detektorsignal mit einer Samplingrate von 10 Hz auf. Die Probe hätte also eine Sekunde lang in der Detektorzelle verbleiben müssen, damit der Integrator wenigstens zehn Punkte aufnimmt. Die dynamisch-spektroskopische Methode läßt sich zwar insofern beeinflussen, daß die Chelatlösung langsam genug fließt um lange Zeit in der Detektorzelle zu verbleiben, dabei wird sich allerdings mit abnehmender Flußrate der Peak verbreitern und die Ränder des Peaks könnten in ihrer Höhe unter die Erfassungsgrenze des Detektors sinken, wodurch die Messung fehlerhaft wird.

Ein schnelleres Datenaufzeichnungssystem war deshalb unbedingt erforderlich. Aus Kostengründen wurde in Zusammenarbeit mit dem Fachbereich Technische Informatik der Universität Siegen ein Datenaufzeichnungssystem entwickelt, welches das Detektorsignal mit einer Samplingrate aufzeichnet, die lediglich von der Geschwindigkeit des verwendeten Computers abhängt.

Der zu diesem Zweck verwendete Computer hatte einen Intel Pentium Prozessor mit einer Taktfrequenz von 100 MHz. Der zur Datenaufzeichnung entwickelte A/D-Wandler arbeitete in diesem Computer mit einer Samplingrate von 1 kHz. Dadurch konnte gewährleistet werden, daß die Detektorcounts auch schnell genug aufgezeichnet werden. Der A/D-Wandler verfügte über 8 frei programmierbare Kanäle. Ein Kanal wurde an den Detektor angeschlossen, um die Extinktion in Form von Spannungänderungen aufzuzeichnen. Ein zweiter Kanal wurde an den digitalen Flußmesser angeschlossen, wodurch parallel zur Extinktionsaufzeichnung auch die Flußrate registriert werden konnte.

Die eigens zur Steuerung des A/D-Wandlers entwickelte Software rechnete die Spannungswerte vom Detektorkanal wieder in Extinktionen um. Das Signal des digitalen Flußmessers wurde in eine Flußrate in $\frac{ml}{min}$ - bezogen auf gasförmiges Kohlendioxid – umgerechnet.

Die Software erlaubte außerdem die Festlegung von Schwellwerten, welche überschritten werden mußten, bevor Daten aufgezeichnet würden. Auf diese Weise konnte die Dateigröße für die jeweilige Konzentrationsmessung bei festgelegten Druck- und Temperaturwerten drastisch reduziert werden. Das System zeichnete nur dann die Signale beider Kanäle auf, sobald der Detektorkanal ein Signal lieferte, welches deutlich über dem Rauschen lag.

Das Programm bot zudem noch die Möglichkeit an, die aufgezeichnete Peaks zu zoomen und innerhalb manuell festlegbarer Grenzen zu integrieren. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlenwerte der Peakflächen ließen sich in einem Dateiformat abspeichern, welches von Excel gelesen und weiter bearbeitet werden kann.

Das Programm wurde „Coma“ genannt, wobei das „Co“ für Concentration – die es zu ermitteln galt- und das „ma“ für „massflow“ – welcher parallel aufgezeichnet wurde – steht. In Abbildung 23 ist ein „Screenshot“ von Coma dargestellt. In dieser Abbildung erkennt man im unteren Teil fünf Peaks, von denen ein einzelner im oberen Teil des Bildes gezoomt dargestellt wurde. Außerdem ist das Fenster mit der Angabe der durch Integration ermittelten Peakfläche zu erkennen.

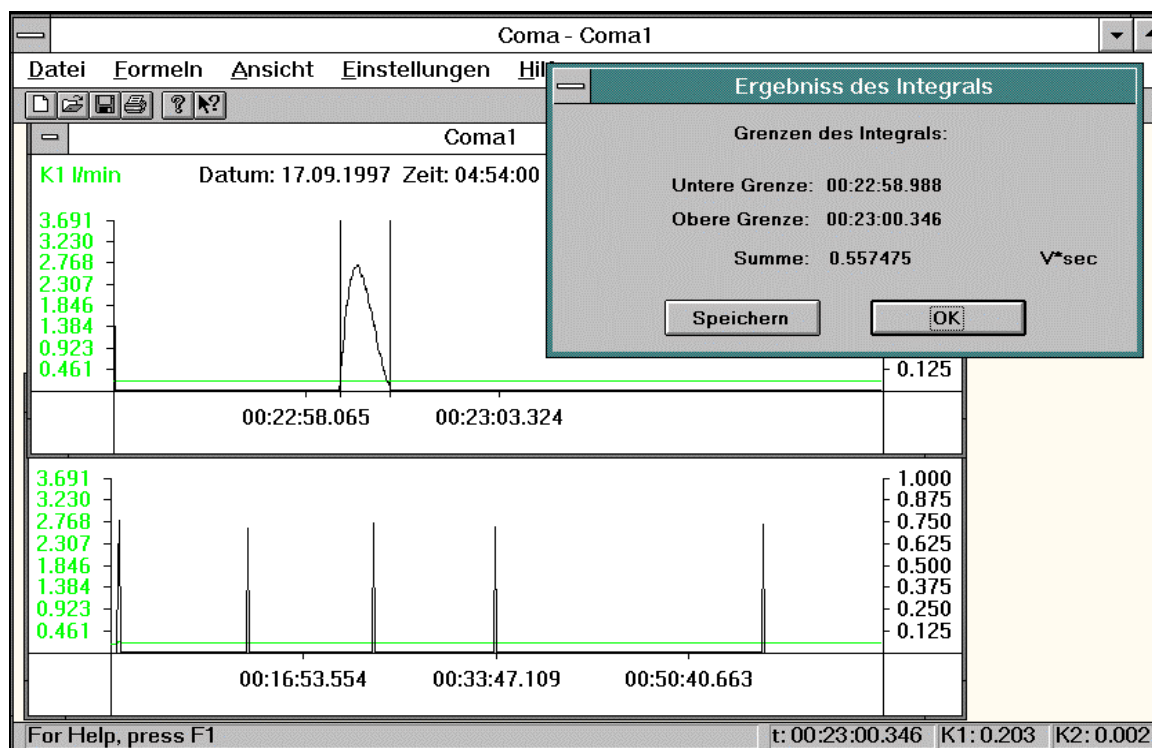


Abbildung 23: Screenshot von COMA

Allerdings ließ sich auch mit diesem Datenaufzeichnungssystem das Problem der Verschiebung der Wellenlänge des Absorptionsmaximum durch Solvatochromie nicht lösen. Es konnte nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß die Änderung der gemessenen Konzentration in Abhängigkeit von Druck- und Temperaturvariation durch eine tatsächliche Änderung der Löslichkeit hervorgerufen wird oder vielleicht doch nur durch eine solvatochrome Verschiebung des Absorptionsmaximum. Deshalb wurde vor jeder eigentlichen Konzentrationsmessung ein UV-Spektrum aufgenommen, indem der Wellenlängenbereich innerhalb welchem das Maximum vermutet wurde nachgemessen wurde. Zu diesem Zweck stellte man den Detektor auf eine Wellenlänge ein, die etwa 10 nm unterhalb derjenigen lag, die bei der Aufnahme eines UV-Spektrum in einem geeigneten organischen Lösungsmittel als Extinktionsmaximum ermittelt wurde. Im Anschluß daran wurde ein Aliquot der gesättigten Chelatlösung aus der Sättigungszelle zur Detektorzelle gespült und die Extinktion der Lösung bei der voreingestellten Wellenlänge aufgezeichnet. Danach wurde die Wellenlänge am Detektor um 1 nm erhöht und eine weitere Entnahme eines Aliquots gesättigter Lösung lieferte den Extinktionswert für diese, neu eingestellte, Wellenlänge. Der Vorgang wurde solange durch Erhöhung der Meßwellenlänge um 1 nm wiederholt, bis das durch Solvatochromie verschobene Extinktionsmaximum ermittelt war. In Abbildung 24 ist ein auf diese Weise aufgenommenes UV-Spektrum dargestellt.

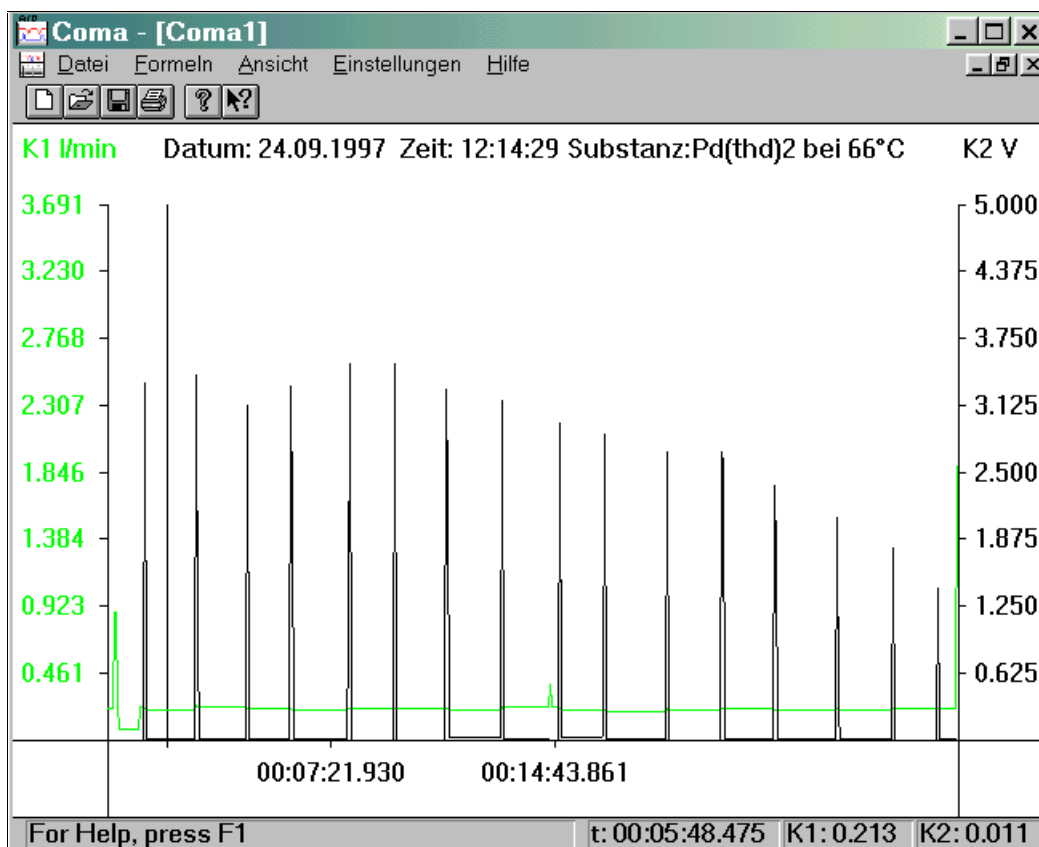


Abbildung 24: Screenshot eines mit Coma aufgenommenen UV-Spektrums

Die in Abbildung 24 dargestellten Peaks zeigen die vom Detektor gemessenen Extinktionen in Abhängigkeit steigender Wellenlänge. Es handelt sich dabei nicht um ein Diagramm, weshalb die Achsenbeschriftung auch nicht an ein UV-Spektrum erinnert. Auf der Abszisse ist die Zeit dargestellt. Es wurde jedoch jeder Peak bei einer um 1 nm erhöhten Wellenlänge aufgenommen. Mit diesem Wissen läßt sich in der Abbildung ein UV-Spektrum erkennen.

Auf diese Weise ist es zwar möglich, Löslichkeitsdaten zu ermitteln, jedoch wird dem Leser recht schnell klar, daß der Experimentator die meiste Zeit damit verbringt, die Wellenlänge des verschobenen Extinktionsmaximum wiederzufinden, um mit der eigentlichen Konzentrationsmessung beginnen zu können.

Aus eben diesem Grund wurde der Detektor entfernt und durch einen scannenden UV-VIS-Detektor ersetzt.

Dieser neue Detektor "Spectra Focus forward scanning Absorbance Detector" (Spectra Physics) wurde mit einem Datenaufzeichnungssystem (Spectra System PC 1000) verbunden.

Die in diesem Datenaufzeichnungssystem enthaltene Software erlaubt sowohl die Steuerung des Detektors als auch die Aufzeichnung der vom Detektor gelieferten Meßdaten.

Für die Löslichkeitsbestimmung wurden nun UV-Spektren aufgezeichnet, indem der Detektor im scannenden Modus in einen Wellenlängenbereich zwischen 200 und 400 nm arbeitet. Der Restriktor wird jetzt soweit geöffnet, daß der nachgeschaltete Gasflußmesser (Aalborg mass flow meter) eine Fließgeschwindigkeit von 0,3 l/min anzeigt.

Die Datenaufzeichnung wird gestartet und am MPS 225 wird der „Run“ Knopf betätigt. Der Detektor mißt kontinuierlich die Extinktion in Abhängigkeit von der jeweiligen Wellenlänge. Da die Datenaufnahme ebenfalls den zeitlichen Verlauf der Messung aufzeichnet, läßt sich – wie Abbildung 25 zeigt - ein dreidimensionales Peakprofil darstellen.

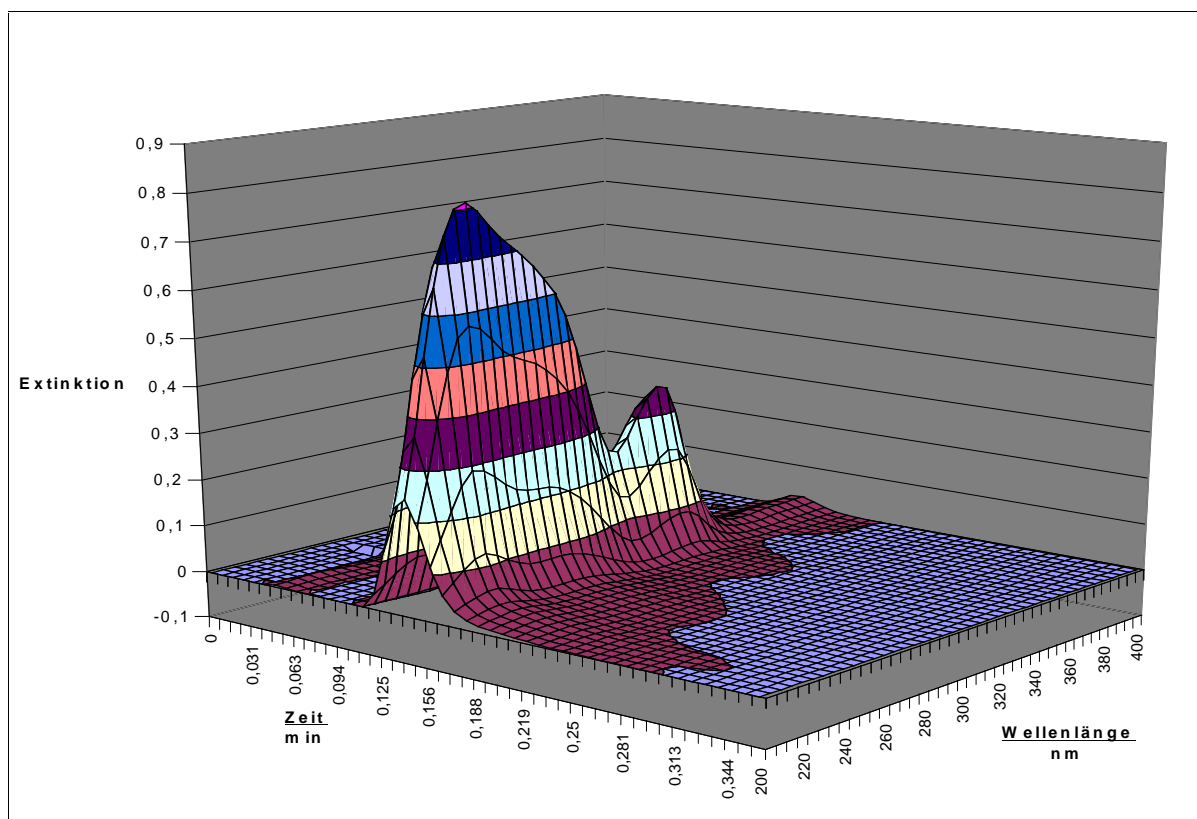


Abbildung 25: Peakprofil dreidimensional

Dieser Peak läßt sich nun – nach Kalibrierung der Anlage (siehe Kapitel 6.4) - zur Berechnung der Löslichkeit entsprechend auswerten. Betrachtet man z. B. die Schnittlinie entlang der Wellenlängenachse bei der Zeit, in der die maximale Extinktion gemessen wurde, so erhält man ein UV Spektrum der entsprechenden Lösung. Dies ist exemplarisch in Abbildung 26 dargestellt.

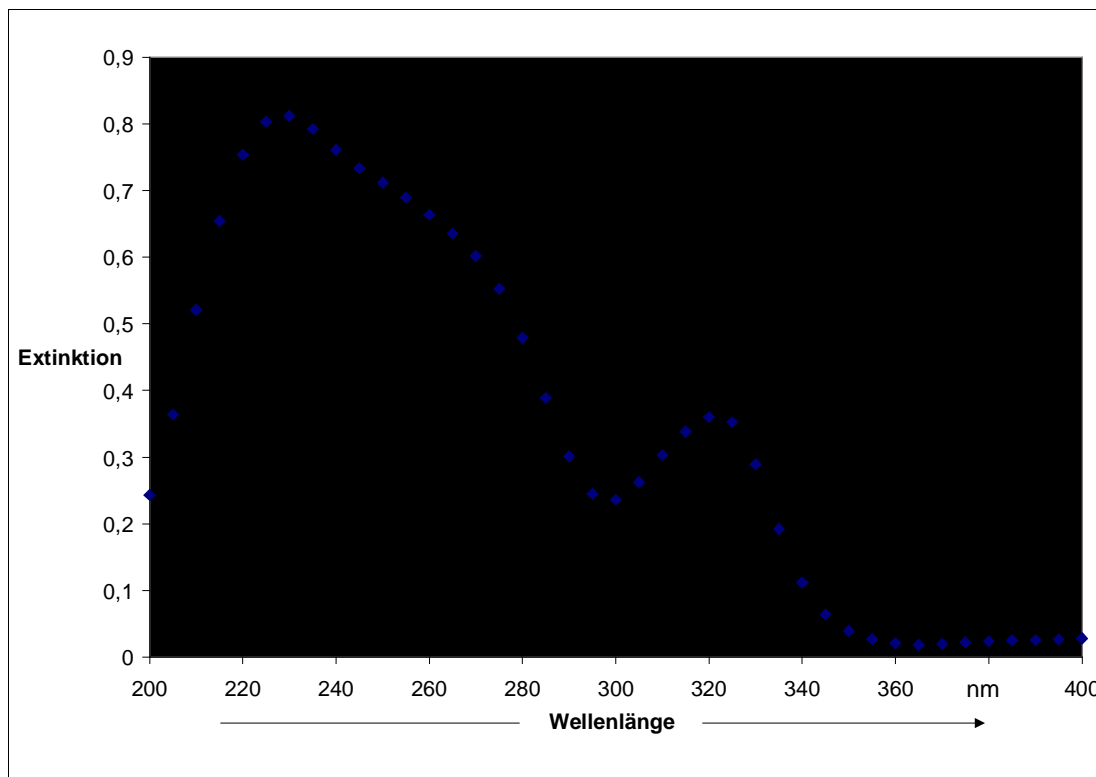


Abbildung 26: UV Spektrum von Cu[THD]₂ bei 40 °C und 300 bar

Es lag die Annahme nahe, daß die Schaltzeit des Schnellschaltventils, welche ja einen Einfluß auf die Menge der aus der Zelle gespülten Chelatlösung hat, auch einen Einfluß auf die gemessene Extinktion haben wird. Um dies näher zu untersuchen wurden unterschiedliche Schaltzeiten programmiert und die jeweilige Extinktion gemessen:

6.3.1 Schaltzeitkinetik

Die Schaltzeit des Schnellschaltventils läßt sich am MPS programmieren. Das Ventil schaltet für die einprogrammierte Zeit um, und das Fluid durchströmt die Sättigungszelle. Dabei wird eine bestimmte Menge an gesättigter Chelatlösung zum Detektor gespült. Abbildung 27 zeigt das Verhalten der Extinktion in Abhängigkeit steigender Schaltzeiten - und somit längerer Durchflutung der Sättigungszelle - am Beispiel des Cu [THD]₂ bei 40 °C und 300 bar.

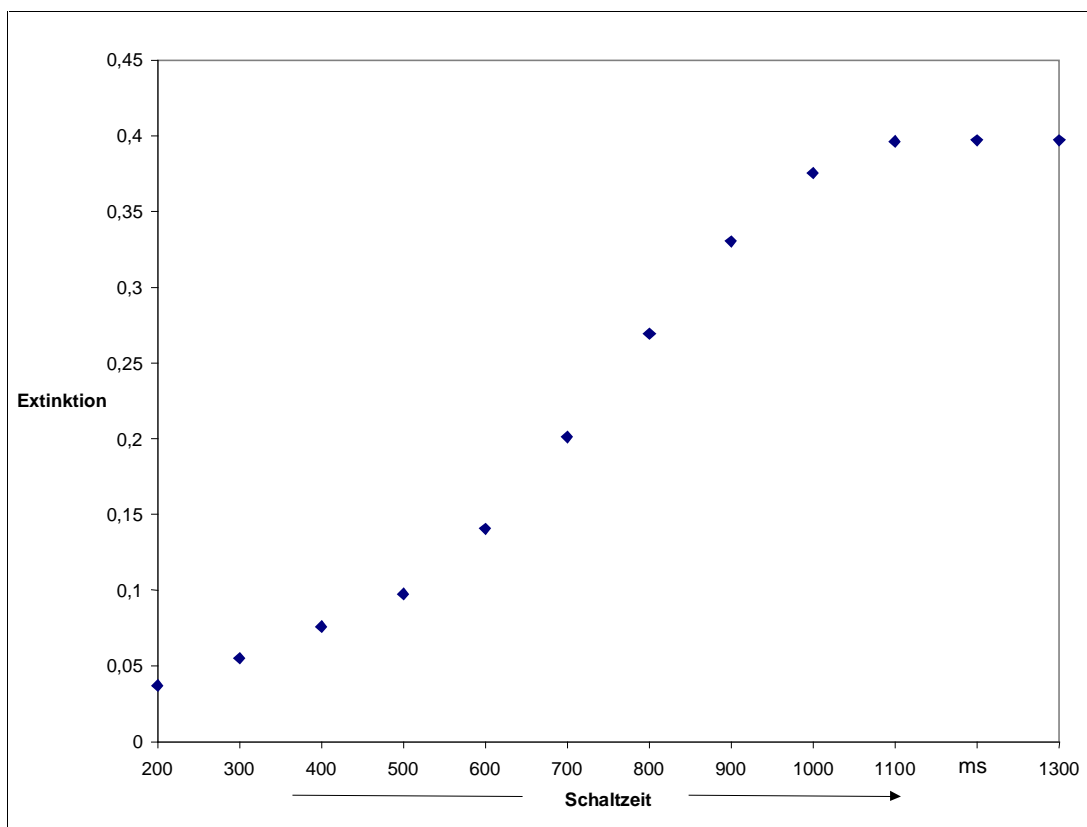


Abbildung 27: Auswirkung der Schaltzeit auf die Extinktion

Mit Zunahme der Durchflutungszeit steigt die Extinktion aufgrund der größer werdenden Menge an gesättigter Chelatlösung, die aus der Zelle gespült und zum Detektor geleitet wird. Ab einer Schaltzeit von 1100 ms bleibt die Extinktion konstant: Die gesamte Menge an gesättigter Lösung wird dann aus der Zelle gespült. Die Chelatlösung kristallisiert allerdings im Restriktor wieder aus und verstopft diesen, so daß der Restriktor nach jeder Messung mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel ausgespült werden muß. Auf jeden Fall führt das auskristallisierende Chelat zu einer Querschnittsverringering im Restriktor, was eine Verminderung der Flußrate während der Messung zur Folge hat. Um dies zu vermeiden, wurde zur Löslichkeitsbestimmung mit 500 ms - einer relativ kurzen Schaltzeit – gearbeitet, da bei dieser Schaltzeit die Flußrate während der Messung konstant blieb.

Wie groß der Einfluß der Fließgeschwindigkeit des Fluids auf die Extinktion tatsächlich ist, wurde im folgenden untersucht.

6.3.2 Einfluß der Flußrate

Die Apparatur war so aufgebaut, daß man am Bildschirm des Gerätes die Fließgeschwindigkeit des flüssigen, bzw. überkritischen Kohlendioxids in ml/min ablesen konnte. Das MPS ermittelte den entsprechenden Wert aus der Kolbenbewegung der Spritzenpumpe. Dieser Wert verliert jedoch seine Gültigkeit, falls die Apparatur an irgend einer Stelle ein Leck aufweist; die tatsächliche Flußrate im System wäre dann kleiner als die von Gerät angezeigte. Aufgrund dessen bestand die Notwendigkeit, nach dem Restriktor einen digitalen Gasflußmesser zu montieren. Dieser ermittelt den Wert für durchströmende Gase und ist auf Stickstoff kalibriert. Da der Gasflußmesser die Masse der durchströmenden Gase zur Berechnung der Flußrate zugrunde legt, läßt sich aus dem angezeigten Wert die Fließgeschwindigkeit für gasförmiges Kohlendioxid in l/min wie folgt errechnen:

Gleichung 17: Flußratenumrechnung $N_2 \rightarrow CO_2$

$$\boxed{Flu\beta rate(CO_2^{gas}) = \frac{28}{44} \cdot Flu\beta rate(N_2^{gas})}$$

Aus diesem Wert läßt sich dann – bei bekannter Dichte des Fluids- die Flußrate des überkritischen Kohlendioxids berechnen:

Gleichung 18: Flußratenumrechnung Gas \rightarrow Fluid

$$\boxed{Flu\beta rate(CO_2^{fluid}) \left(\frac{ml}{min} \right) = \frac{44}{22,4 \cdot 10^3 \cdot \rho_{fluid}} \cdot Flu\beta rate(CO_2^{gas}) \left(\frac{l}{min} \right)}$$

In Abbildung 28 ist der Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf die Extinktion dargestellt.

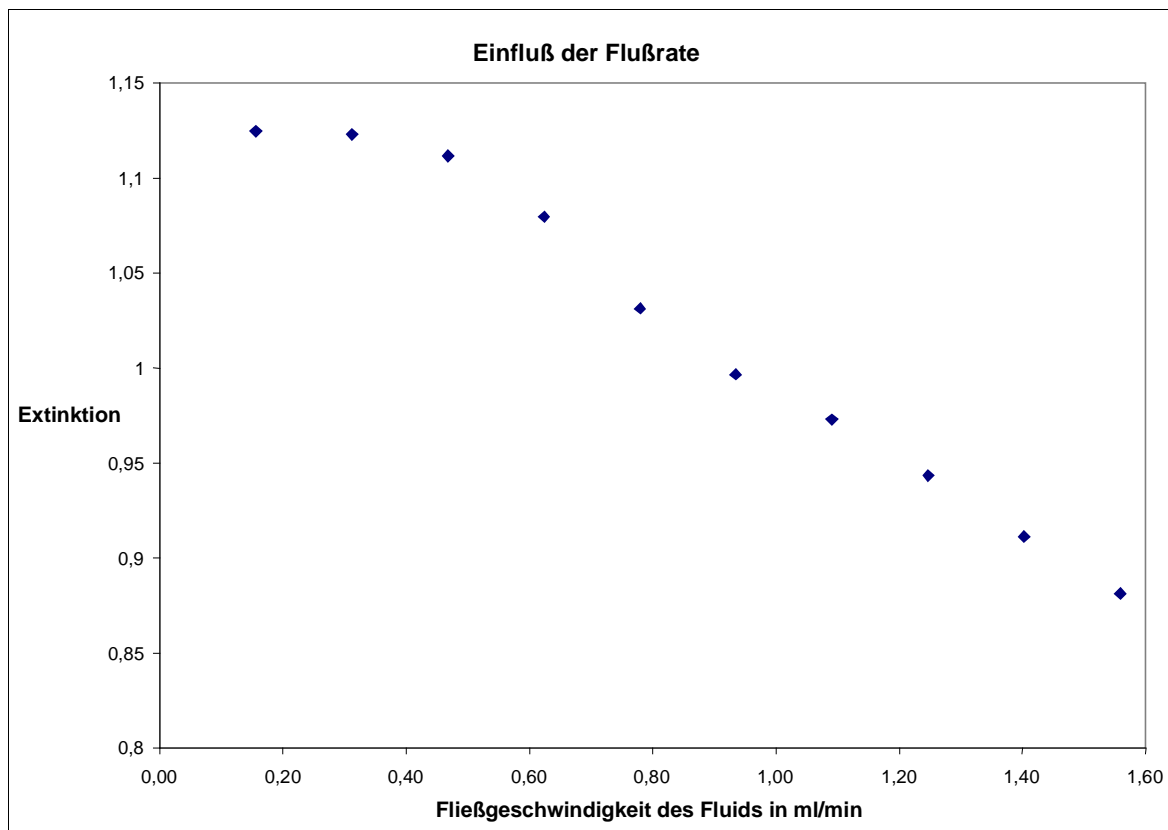


Abbildung 28: Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf die Extinktion

Aus Abbildung 28 ist ersichtlich, daß die Extinktion ab einer Flußrate von 0,3 l/min abnimmt: Die Chelatlösung strömt dann schneller am Detektorfenster vorbei, als es die Zeitauflösung des Detektors zuläßt. Demzufolge müßte zur Löslichkeitsbestimmung mit Flußraten kleiner als 0,3 l/min gearbeitet werden. Allerdings verursacht kristallisierendes Chelat im Restriktor immer eine Querschnittsverengung und somit eine Verringerung der Fließgeschwindigkeit während der laufenden Messung, weshalb die zum Messen benutzte Flußrate nicht zu klein sein darf, da sich sonst der Fehler entsprechend vergrößert:

Gleichung 19: Meßfehler bei Flußratenschwankung

$$\text{Meßfehler}[\%] = \frac{\text{Flußrate}[\text{l/min}]}{\text{Abweichung}[\text{l/min}]} \cdot 100$$

Je größer die Flußrate ist, desto weniger wirkt sich eine Schwankung der Fließgeschwindigkeit während der laufenden Messung auf die Extinktion aus. Aufgrund dieses Zusammenhangs wurde zur Löslichkeitsbestimmung mit einer Flußrate von 0,47 ml/min – umgerechnet auf überkritisches Fluid bei der entsprechenden Dichte - gearbeitet.

Die Parameter zur Löslichkeitsbestimmung sind somit die Folgenden:

- Flußrate: 0,47 ml/min
- Schaltzeit: 500 ms

6.4 Kalibrierung der Apparatur

Eine direkte Bestimmung der Löslichkeit durch Anwendung des LAMBERT BEER'schen Gesetzes kam aus folgenden Gründen nicht in Frage:

1. Die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes und die spektroskopische Konzentrationsbestimmung fanden an unterschiedlichen Orten statt. Es mußte somit auf dem Weg von der Sättigungszelle zum Detektor mit Verdünnungseffekten gerechnet werden, die durch Längsdiffusion der Chelatlösung zustande kamen. Dadurch würde eine Extinktion gemessen, die mit der tatsächlichen Konzentration der Chelatlösung in der Sättigungszelle nicht übereinstimmt.
2. Wie in den Kapiteln 6.3.1 und 6.3.2 beschrieben wurde haben sowohl die Schaltzeit des Schnellschaltventils als auch die Fließgeschwindigkeit des Fluids einen großen Einfluß auf die gemessene Extinktion. Es ist somit davon auszugehen, daß bei den gewählten Parametern nicht die Extinktion gemessen wird, die der tatsächlichen Konzentration in der Sättigungszelle entspricht.
3. Durch solvatochrome Verschiebung der Lage des Absorptionsmaximum ändert sich auch der Wert des Extinktionskoeffizienten ϵ , da dieser wellenlängenabhängig ist.

Für die Kalibrierung der Apparatur wurden unterschiedliche offline Quantifizierungsmethoden mit einer UV- Spektroskopischen Extinktionsmessung gekoppelt. Zu diesem Zweck wurde zunächst die gesamte Apparatur nach der Gasreinigung außerhalb der Sättigungszelle mit Ethanol gespült. Den Weg des Kohlendioxids versperrte man dabei durch Verschließen des Ventils nach der Aktivkohlezelle. Eine HPLC-Pumpe (Alltech), deren Flußrate sich programmieren ließ, pumpte das Ethanol mit einer Geschwindigkeit von 1ml/min durch die Apparatur. Auf diese Weise entfernte man noch im System befindliche Chelatreste. Das Ethanol wurde im Anschluß daran durch überkritisches Kohlendioxid – ein Medium, welches sich gut mit Ethanol mischt - ausgespült. Die Entfernung der Ethanolreste ist besonders wichtig, da Ethanol einen starken Modifiereffekt auf überkritisches Kohlendioxid ausübt: Die Polarität der Fluidmischung ist in jedem Fall größer als die von reinem Kohlendioxid. Die Löslichkeitsmessungen würden verfälscht, falls derart modifiziertes Fluid in die Sättigungszelle ge-

langt. Mit der auf diese Weise gesäuberten Apparatur wurde nun die eigentliche Kalibrierung vorgenommen.

Dazu stellte man die Fließgeschwindigkeit des Fluids auf 0,47 ml/min ein und flutete fünf mal die Sättigungszelle –im Abstand von jeweils 10 min. - für 500 ms. Die UV Extinktionen der durch die Detektormezelle transportierten Chelatlösung wurde gemessen und aufgezeichnet. Die gelösten Chelate fielen dabei in der Regel im Restriktor aus, weil dort das Fluid auf Atmosphärendruck entspannt wird, und die Löslichkeit der Chelate in gasförmigem Kohlendioxid bei Normaldruck als Null betrachtet werden kann. Danach spülte man die Apparatur außerhalb der Sättigungszelle erneut mit Ethanol, sammelte diesmal jedoch das ethanolische Eluat. Dieses wurde durch vorsichtiges Durchleiten von Stickstoff bis zur Trockne eingengt und in Salzsäure (1:5, v:v) aufgenommen. Die so erhaltene salzsaure Chelatlösung wurde je nach enthaltenem Chelat einer der folgenden Quantifizierungsmethoden unterzogen:

- Blei DPDC: Graphitrohr AAS
- Palladiumchelate: Bestimmung mit 4-(2-Pyridylazo)-resorcin (PAR)
- Rhodiumchelate: Bestimmung mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)

Im Anschluß daran konnten die UV-Spektren gegen die gemessenen Konzentrationen korreliert werden.

Quantifizierung der Palladiumchelate

Prinzip:

PAR reagiert mit Palladium(II) bei pH 6-11 (optimal bei pH 10-11) unter Zusatz von EDTA zu einen roten 1:1 Komplex.⁴⁹

Reagenzien:

Puffer: 0,1 M EDTA-Dinatriumsalz-Lösung, die mit Soda-Salzsäure-Puffer nach Kolthoff auf pH 10,5 gestellt wurde. Für den Kolthoff Puffer wurden 50 ml 0,1 M Natriumcarbonatlösung mit 13,75 ml 0,1 M Salzsäure versetzt und auf 100 ml aufgefüllt.

Reagenz: 0,1% ige wäßrige PAR Mononatriumsalzlösung.

Verfahren:

Nach fünfmaliger Entnahme eines Aliquots aus der Sättigungszelle und Aufzeichnung des jeweiligen UV-Spektrums wurden die in der Apparatur ausgefallenen Chelate mit Ethanol

⁴⁹ B. Lange, Z. Veldělek: Photometrische Analyse, S. 216, Verl. Chemie, Weinheim (19980)

ausgespült. Die ethanolische Chelatlösung wurde dann mit 1 ml Salzsäure (1:5, v:v) versetzt und auf einer Heizplatte bis zur Trockne eingengt. Der Bodensatz wurde mit dreimal jeweils fünf ml bidestilliertem Wasser unter Erwärmung bis zum Sieden aus dem Erlenmeyerkolben gelöst und in einen 25 ml Maßkolben gespült. Nach dem Abkühlen wurde der Maßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 20 ml in einen 50 ml Maßkolben abpipettiert und mit 20 ml Puffer und 0,5 ml Reagenz versetzt.

Diese Lösung wurde im Wasserbad für 10 min auf 80 °C erwärmt, danach abkühlen lassen und mit bidest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Anschließend ermittelte man die Extinktion der Lösung bei 513 nm gegen einen Blindansatz.

Quantifizierung der Rhodiumchelate

Prinzip:

Ethanolische Lösung von PAN ruft in Rhodium-III-Salzlösungen, die mit Acetatpuffer auf pH 5 eingestellt sind, unter Erwärmung eine rotviolette Färbung hervor. Der entstandene Komplex läßt sich mit Chloroform extrahieren und die Farblösung bei 595-600 nm photometrieren.

Reagenzien:

Puffer: 50 ml 2M Natriumacetatlösung werden mit 25 ml 2M Essigsäure vermischt (pH 5,1).

Reagenz: 50 mg PAN werden in 100 ml 95% igem Ethanol gelöst.

Verfahren:

Der Analog zum Verfahren bei der Quantifizierung der Palladiumchelate erhaltene ethanolische Rhodiumchelateextrakt wurde mit 1 ml Salzsäure (1:5, v:v) versetzt und auf einer Heizplatte bis zur Trockne eingengt. Der Bodensatz wurde mit dreimal jeweils fünf ml bidestilliertem Wasser unter Erwärmung bis zum Sieden aus dem Erlenmeyerkolben gelöst und in einen 25 ml Maßkolben gespült. Nach dem Abkühlen wurde der Maßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung wurden 20 ml in einen 50 ml Maßkolben abpipettiert und mit 20 ml Puffer und 4 ml Reagenz versetzt. Danach erwärmte man die Mischung für 60 min im siedenden Wasserbad und ließ sie auf Raumtemperatur abkühlen.

Die wäßrige Lösung wurden im Anschluß daran erst mit 5 ml, dann mit 4 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformextrakte wurde in einem 25 ml Maßkolben bis zur

Marke mit Chloroform aufgefüllt und die Extinktion der Farblösung bei 596-600 nm gegen reines Chloroform gemessen.

7 Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit konnte die Löslichkeit von sieben Chelaten in unmodifiziertem, überkritischem Kohlendioxid bestimmt werden. Der Druck und Temperaturbereich der Messungen erstreckte sich dabei von 150 bis 400 bar bzw. von 50 bis 70 °C.

Der eigentlich vorgesehene Temperaturbereich sollte sich über die Werte 50, 100 und 150 °C erstrecken. Aus technischen Gründen konnte dieses Vorhaben jedoch nicht realisiert werden. Der Rotor, welcher sich im Schnellschaltventil befindet und durch Verdrehung letztlich den Fließweg des Fluids festlegt, war ein mit speziellem Kunststoff beschichtetes Metallteil. Es gibt diese Rotoren in zwei unterschiedliche Varianten:

1. Variante: Druckstabil bis 400 bar, Temperaturstabil bis max. 75 °C
2. Variante: Druckstabil bis 150 bar, Temperaturstabil bis max. 150 °C

Bedingt durch die Tatsache, daß bei der Löslichkeitsbestimmung im Druckbereich unter 150 bar relativ schlechte Standardabweichungen bei den Messungen beobachtet wurden, setzte man die Rotoren ein, welche Messungen bis 400 bar Druck erlauben. Dadurch wurde allerdings der Temperaturbereich auf 75 °C begrenzt.

Zur Überprüfung der Güte der Messungen wurde das Kupfer-tetramethylheptandion - eine Substanz deren Löslichkeitsdaten durch xx publiziert worden sind - untersucht. Es wurden dabei die gleichen Temperaturbedingungen gewählt.

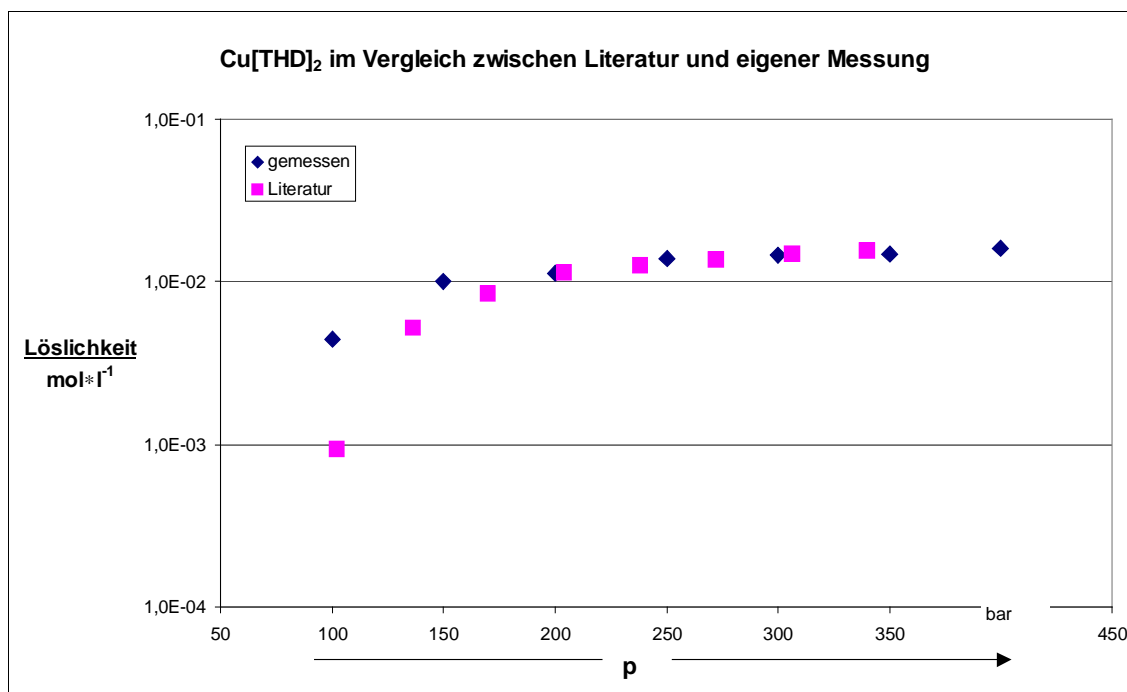


Abbildung 29 Vergleich mit Literaturdaten

Alle Meßpunkte wurden analog zu der Literaturmethode bei einer Temperatur von 40 °C aufgenommen. Aus Abbildung 29 wird ersichtlich, daß bei den Drücken 100 bar und 150 bar die Abweichung zwischen gemessenen Löslichkeitswerten und den in der Literatur publizierten Daten relativ groß ist. Bei einem Druck von 100 bar fällt die gravierende Abweichung besonders auf: Der Literaturwert beträgt dort $0,0044 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, während unter gleichen Bedingungen ein Löslichkeitswert von $0,00094 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ gemessen wurde. Diese Abweichung von einem ca. fünffach höherem Meßwert verglichen mit den Literaturdaten läßt sich durch eine hohe relative Standardabweichung bei diesem Druck von 33,82 % erklären. Ab einem Druckwert von 200 bar stimmen die gemessenen Werte mit den Literaturdaten jedoch gut überein, die RSD Werte liegen dort nur noch zwischen einem und zwei Prozent. Die Isothermen zeigen generell einen ähnlichen Verlauf.

Im Druckbereich unter 150 bar arbeitet die Apparatur demnach unzuverlässig. Aus diesem Grund wurden die Löslichkeitsmessungen für die Chelate erst ab einem Druck von 150 bar vorgenommen.

7.1 Löslichkeit der DPDC Chelate

In diesem Abschnitt wird die Löslichkeit der DPDC Chelate von Palladium, Rhodium und Blei diskutiert. Der Druckbereich, innerhalb welchem die Löslichkeitsbestimmungen vorgenommen wurden, ist – bedingt durch die Bauart der Meßapparatur – auf eine Obergrenze von 400 bar limitiert. Aus den gemessenen Extinktionen wurde - nach Kalibrierung (siehe 6.4) - die Löslichkeit errechnet.

Der Vergleichbarkeit mit anderen überkritischen Fluiden wegen wurde die Löslichkeit auch gegen die reduzierte Dichte aufgetragen.

Die grafische Darstellung der Löslichkeit in Abhängigkeit zur steigenden reduzierten Dichte des Fluids erfolgt durch Punkte, die wenn man sie miteinander durch eine Linie verbindet, Isothermen darstellen. Diese gedachten Linien werden deshalb bei der Beschreibung der Diagramme Isothermen genannt, da alle Punkte die zu einer solchen Isotherme gehören bei der gleichen Temperatur gemessen wurden.

In den Abbildungen, welche sowohl Isothermen als auch Isobaren zeigen, wurde die Auftragung Druck gegen Löslichkeit und Temperatur gewählt. Man erkennt auf diese Weise dort den Einfluß der Temperatur auf das Löslichkeitsverhalten der jeweiligen Substanzen bei den einzelnen Druckbedingungen besser als bei einer Darstellung Dichte gegen Temperatur und Löslichkeit. Es konnten alle drei DPDC Chelate auf einfache Weise synthetisiert werden; eine Tatsache, die für die direkte reaktive Extraktion durch *in situ* Chelatisierung von großer Bedeutung ist.

7.1.1 Löslichkeit des Palladium DPDC

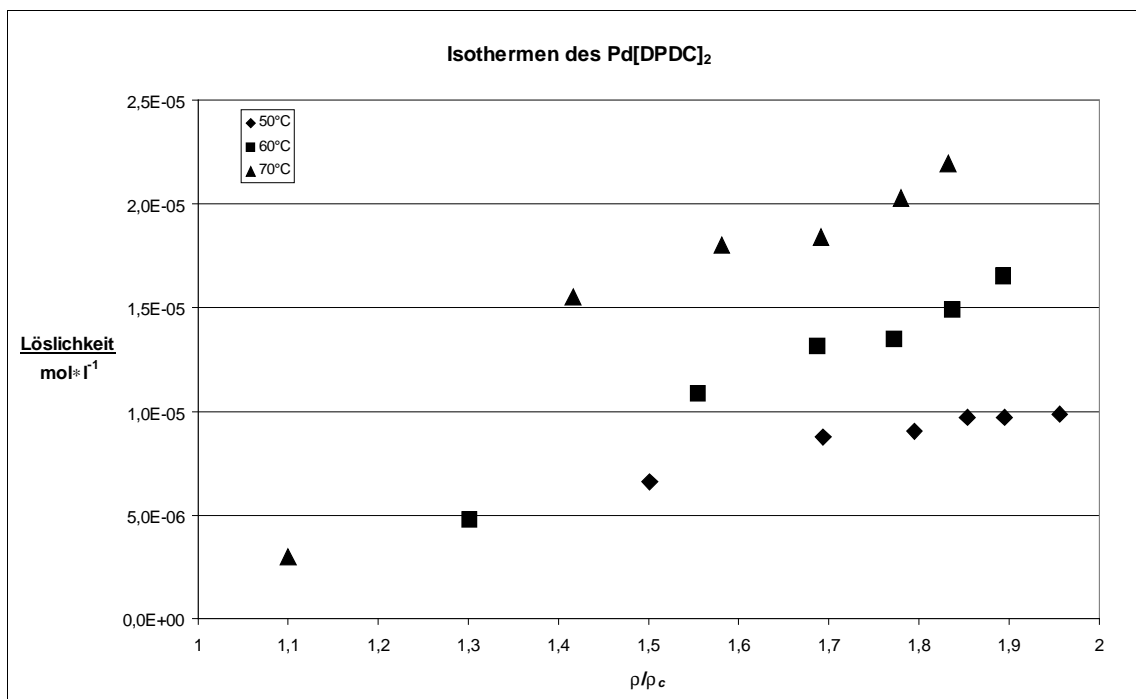


Abbildung 30: Isothermen des Pd[DPDC]₂

In dem in dieser Arbeit untersuchten Dichtebereich ($\frac{\rho}{\rho_c}$ lag zwischen 1,10 und 1,96) nimmt die Löslichkeit des Palladium DPDC mit steigender Dichte des Fluids kontinuierlich zu. Die drei in Abbildung 30 zum Vergleich gegenübergestellten Isothermen repräsentieren das Verhalten der Löslichkeit bei zunehmender Dichte für die drei unterschiedlichen Temperaturen 50, 60, und 70 °C. Die Lage dieser Isothermen zeigt, daß auch eine Erhöhung der Temperatur zu einer kontinuierlichen Löslichkeitssteigerung führt. Die Isotherme, welche bei 70 °C aufgenommen wurde, zeigt bei geringer Dichte die niedrigste Löslichkeit und bei hoher Dichte die höchste Löslichkeit verglichen mit den anderen beiden Isothermen. Der Maximalwert der Sättigungskonzentration wurde hier mit $2,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer reduzierten Dichte von 1,832 ermittelt, während der Minimalwert lediglich $3,0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei der gleichen Temperatur und einer reduzierten Dichte von 1,1 beträgt.

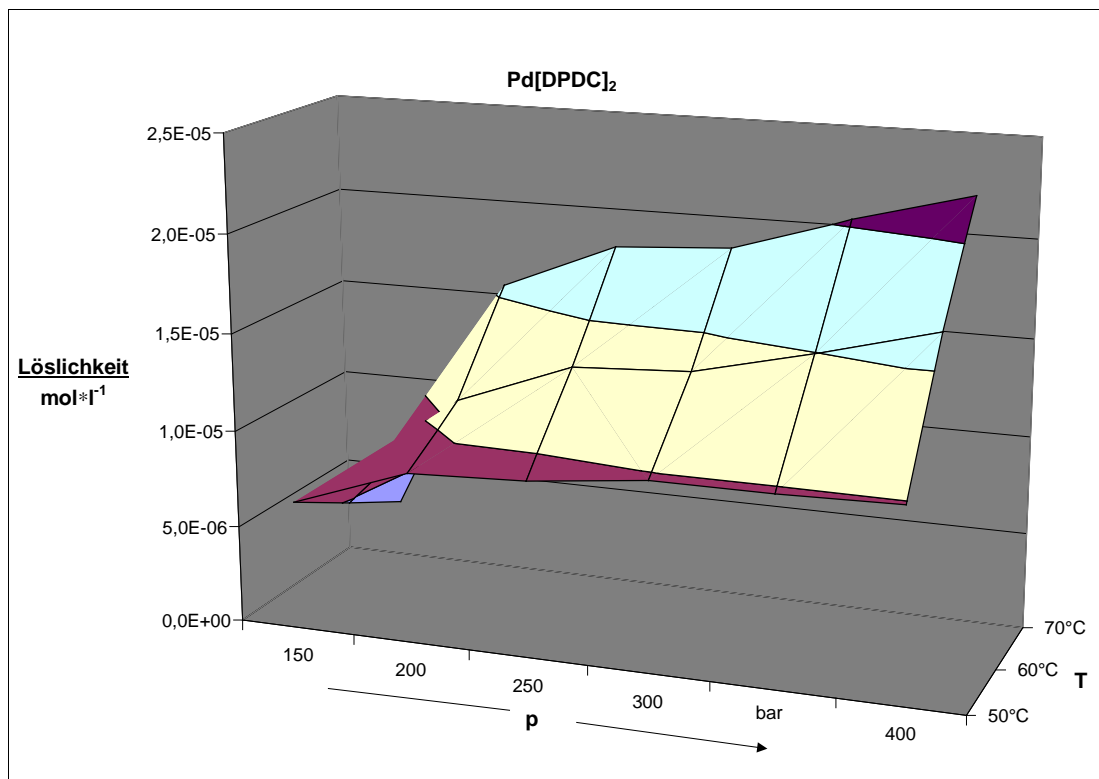


Abbildung 31: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Pd[DPDC]₂

Trägt man das Verhalten der Löslichkeit von Pd[DPDC]₂ in Abhängigkeit von Druck und Temperatur auf, so lassen sich sowohl die Isothermen als auch die Isobaren erkennen. Es zeigt sich, daß bei einem relativ niedrigem Druck von 150 bar die Isobare eine negative Steigung aufweist: Die Erhöhung der Temperatur führt bei konstantem Druck zu einer Verringerung der Dichte und – zumindest in diesem Bereich geringer Dichte ($\frac{\rho}{\rho_c}$ liegt hier zwischen 1,1 und 1,5) - auch zu einer Abnahme der Löslichkeit. Beim Palladium DPDC kehrt sich dieses Verhalten bereits ab einem Druckwert von 200 bar um: Die Isobare erhält bereits bei diesem Druck eine positive Steigung. Mit zunehmendem Druck wird auch die Steigung der Isobaren steiler. Die Zunahme der Löslichkeit bei größeren Dichtewerten (ab $\frac{\rho}{\rho_c} = 1,5$) mit steigender Temperatur wird somit besonders bei hohen Drücken deutlich. – Je höher der Druck, desto stärker bewirkt eine Temperatursteigerung auch einen Anstieg der Löslichkeit.

7.1.2 Löslichkeit des Rhodium DPDC

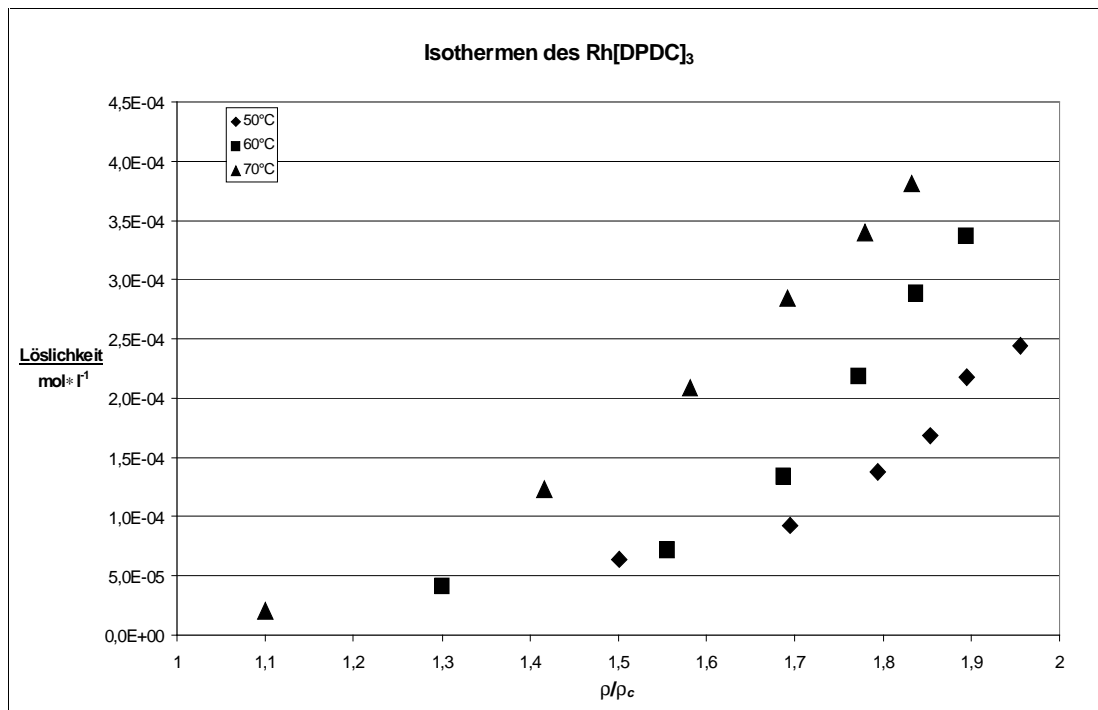


Abbildung 32: Isothermen des Rh[DPDC]₃

Beim Vergleich der drei Isothermen in Abbildung 32 läßt sich ein Anstieg der Löslichkeit des Rhodium DPDC mit zunehmender Dichte im Bereich $\frac{\rho}{\rho_c} = 1,1$ bis 1,96 erkennen. Die Lage der Isothermen zeigt darüber hinaus auch den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit: Die Isotherme, welche bei 50 °C gemessen wurde, verläuft bei niedrigeren Löslichkeitswerten und hat eine geringere Steigung als die bei 60 °C gemessene Isotherme, welche wiederum unter der bei 70 °C aufgenommenen Isotherme liegt. Generell bewirkt in allen drei Fällen eine Temperaturerhöhung auch einen Anstieg der Löslichkeit. Den Maximalwert der Sättigungskonzentration erhält man bei $3,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer Temperatur von 70 °C und einer reduzierten Dichte von 1,832, während der Minimalwert $2,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei der gleichen Temperatur und einer reduzierten Dichte von 1,1 beträgt.

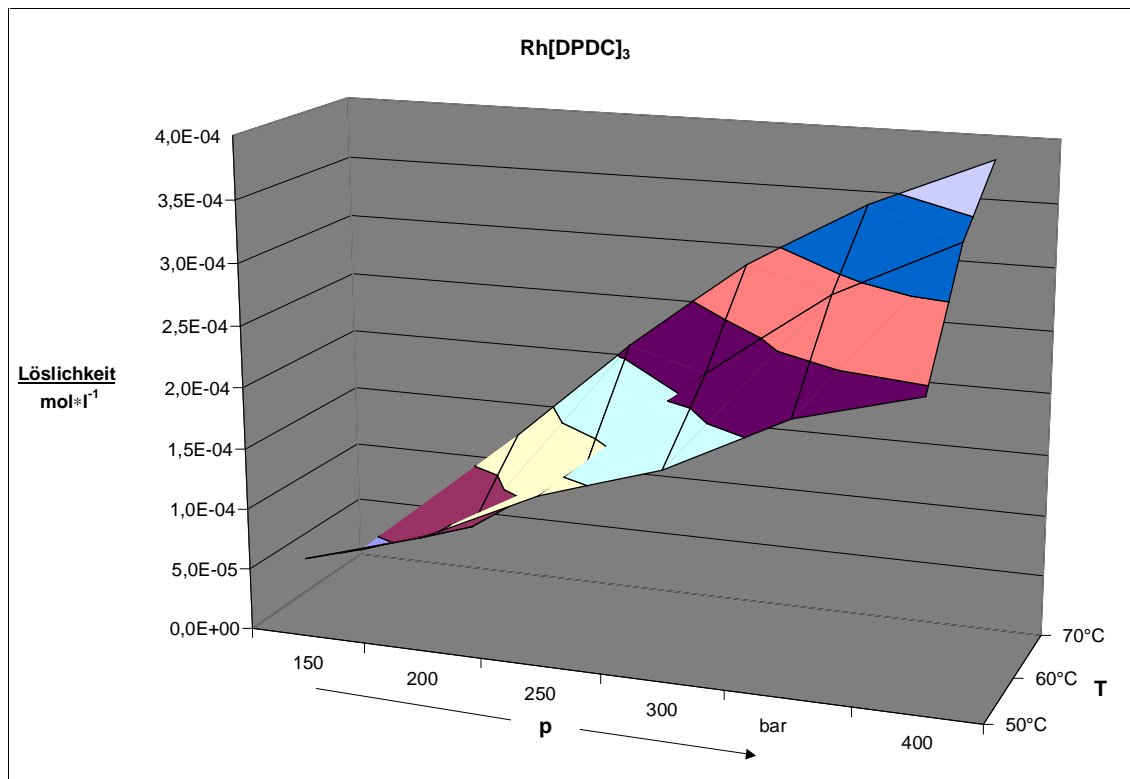


Abbildung 33: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Rh[DPDC]₃

Bei der Betrachtung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Rhodium DPDC erkennt man analog zum Palladium DPDC bei einem Druck von 150 bar eine negative Steigung der Isobaren. Wird die Temperatur bei gleichbleibendem Druck erhöht, so kommt es zu einer Verringerung der Dichte. Dies führt zumindest in diesem Bereich geringer Dichte

($\frac{\rho}{\rho_c}$ liegt hier zwischen 1,1 und 1,5) auch zu einer Abnahme der Löslichkeit. Beim Rhodium

DPDC kehrt sich dieses Verhalten jedoch erst ab einem Druck von 300 bar um, denn ab diesem Punkt ist eine positive Steigung der Isobare zu erkennen. Bei den Drücken 200 bar und 250 bar ist für die jeweilige Isobare bei 60 °C ein Minimum sichtbar. Die Zunahme der Steigung der Isobaren mit wachsendem Druck ist beim Rhodium DPDC geringer als beim Palladium DPDC, jedoch verschwindet das Minimum ab einem Druck von 300 bar. Ab einer

Dichte von $\frac{\rho}{\rho_c} = 1,5$ wird auch beim Rhodium DPDC mit steigender Temperatur ein Anstieg der Löslichkeit deutlich erkennbar.

7.1.3 Löslichkeit des Blei DPDC

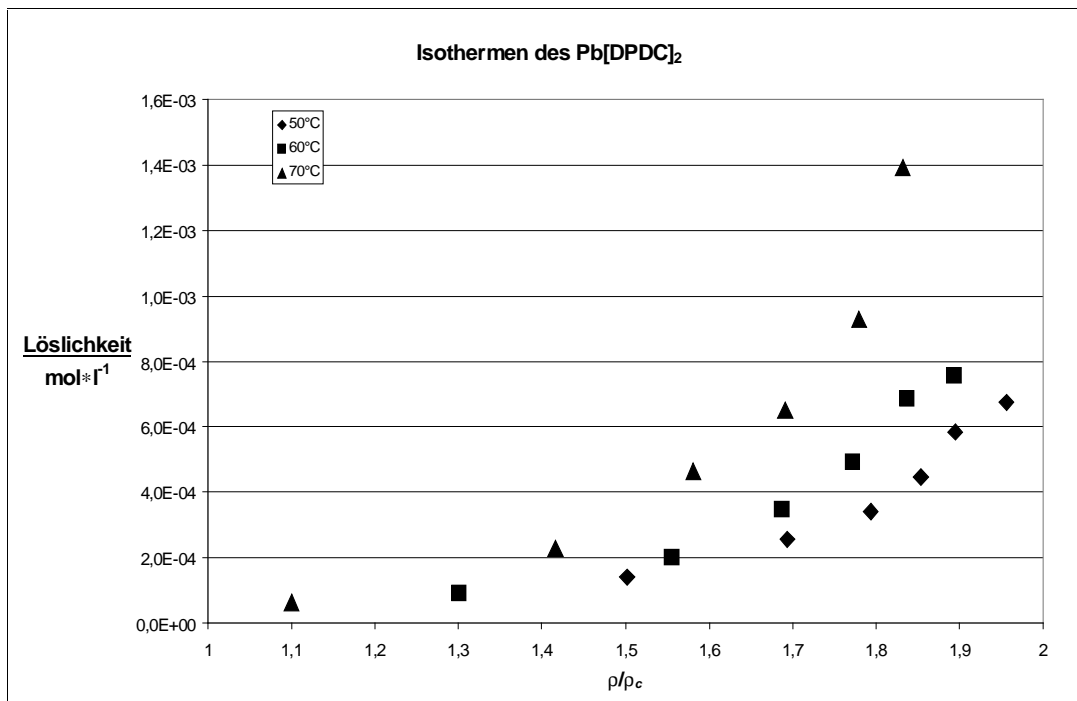


Abbildung 34: Isothermen des Pb[DPDC]₂

Bei den drei Isothermen, welche in Abbildung 34 miteinander verglichen werden, ist eine Zunahme der Löslichkeit des Blei DPDC mit steigender Dichte im Bereich $\frac{\rho}{\rho_c} = 1,1$ bis 1,96 deutlich zu erkennen. Ferner ist aus der Lage der Isothermen auch - wie bei den anderen DPDC Chelaten ebenfalls - der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit ersichtlich: Die Isotherme, welche bei 50 °C gemessen wurde, verläuft gegenüber der bei 60 °C gemessenen Isotherme mit einer geringeren Steigung bei niedrigeren Löslichkeitswerten. Die bei 70 °C aufgenommenen Isotherme hat aber eine wesentlich stärkere Steigung als bei den anderen beiden DPDC Chelaten. Insgesamt ist die Löslichkeit des Blei DPDC auch wesentlich größer als die von Rhodium DPDC oder Palladium DPDC. Als Ergebnis erhält man hier einen Maximalwert der Sättigungskonzentration von $1,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer Temperatur von 70 °C und einer reduzierten Dichte von 1,832, wohingegen der Minimalwert bei $6,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei der gleichen Temperatur und einer reduzierten Dichte von 1,1 liegt.

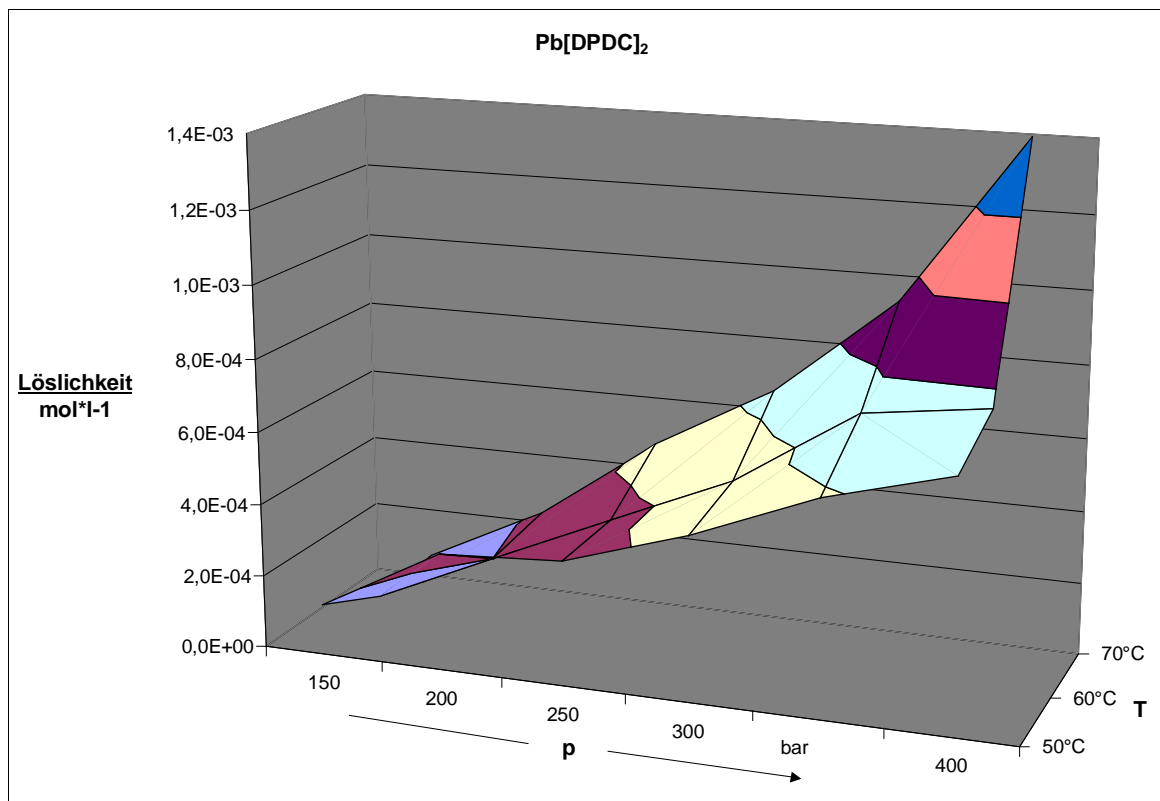


Abbildung 35: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Pb[DPDC]₂

Auch bei der graphisch festgehaltenen Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Blei DPDC kann man analog zum Palladium DPDC und Rhodium DPDC bei einem Druck von 150 bar eine negative Steigung der Isobaren beobachten. Dies bedeutet eine Abnahme der Löslichkeit bei Temperaturerhöhung im Dichtebereich von $\frac{\rho}{\rho_c} < 1,5$. Allerdings

fällt die Isobare hier nicht so stark wie bei den anderen beiden DPDC Chelaten. Beim hier untersuchten Blei DPDC ändert sich dieses Verhalten ab einem Druck von 250 bar: Die Isobare zeigt ab diesem Druck eine positive Steigung. Bei einem Druck von 200 bar hat die Isobare bei 60 °C analog zum Rhodium DPDC ein Minimum. Allerdings ist die Steigung der Isobaren mit wachsendem Druck beim Blei DPDC allerdings wesentlich deutlicher als beim Palladium DPDC. Das Minimum verschwindet hier ab einem Druck von 250 bar. Ab einer Dichte von $\frac{\rho}{\rho_c} = 1,5$ zeigt sich auch beim Blei DPDC mit steigender Temperatur ein Anstieg der Löslichkeit.

7.2 Löslichkeit der DPDC Chelate im Vergleich

Eine Darstellung der Löslichkeitsunterschiede aller drei DPDC Chelate unter gleichen Bedingungen ist durchaus sinnvoll, denn aus einer solchen Auftragung lassen sich sowohl wertvolle Informationen für die Chromatographie als auch für die selektive Extraktion gewinnen.

Die Skalierung der Löslichkeitsachse in den nun folgenden Diagrammen wurde aufgrund der enormen Löslichkeitsunterschiede der drei DPDC Chelate logarithmisch gewählt.

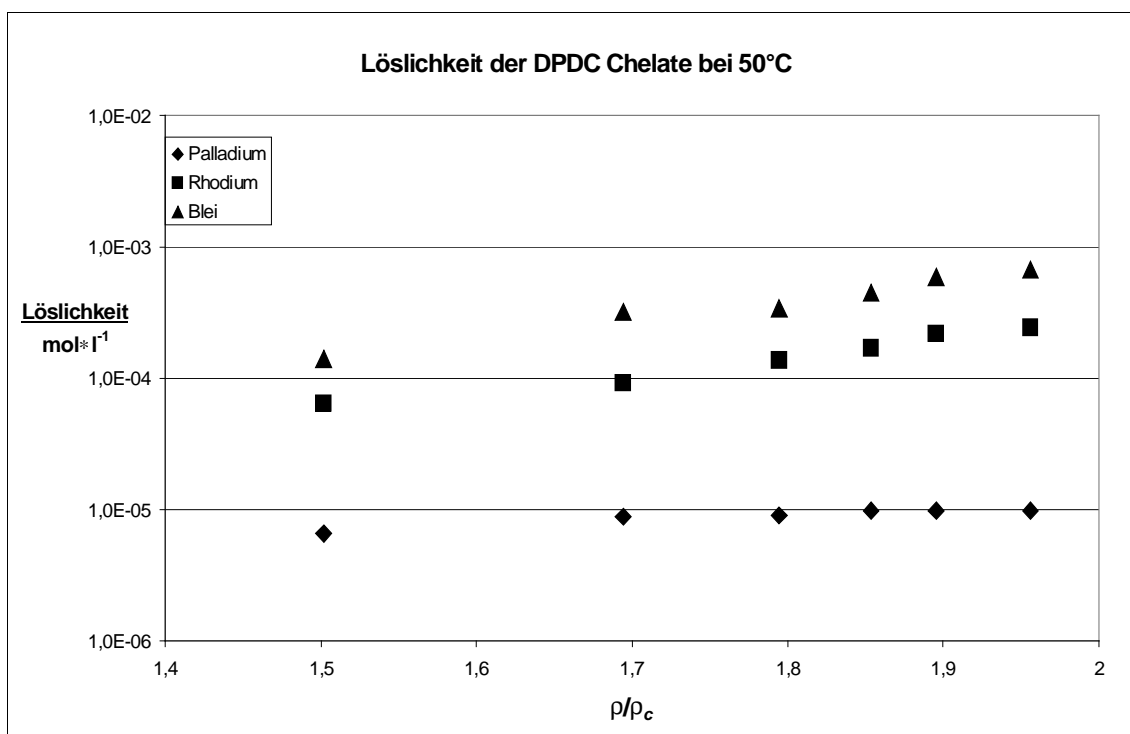


Abbildung 36: Löslichkeit der DPDC Chelate bei 50 °C

Aus denen in Abbildung 36 zusammengestellten Isothermen läßt sich ein deutlicher Unterschied der Löslichkeit zwischen den drei vermessenen DPDC Chelaten bei einer Temperatur von 50 °C ablesen.

Die niedrigste Sättigungskonzentration wurde beim Palladium DPDC gemessen. Die Löslichkeit betrug hier $1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer reduzierten Dichte von 1,96. Unter den gleichen Bedingungen lösten sich vom Rhodium DPDC $2,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, das entspricht der 24-fachen Menge der Palladiumkonzentration. Die beste Löslichkeit zeigte das Blei DPDC; von dieser Substanz lösten sich $6,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, das entspricht dem 2,8-fachen der Rhodium DPDC Konzentration

und dem 67 -fachen der Palladium DPDC Konzentration. Eine selektive Extraktion zwischen Rhodium DPDC und Palladium DPDC sowie zwischen Blei DPDC und Palladium DPDC ist somit bei einer Temperatur von 50 °C aufgrund der enormen Löslichkeitsunterschiede möglich.

Die reduzierte Dichte, bei welcher der größte Löslichkeitsunterschied beobachtet wurde, beträgt 1,96. Dies entspricht einem Druck von 400 bar bei 50 °C. Aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit der drei Chelate bei gleichen Bedingungen muß demzufolge auch eine chromatographische Trennung eines Gemisches dieser Komponenten möglich sein.

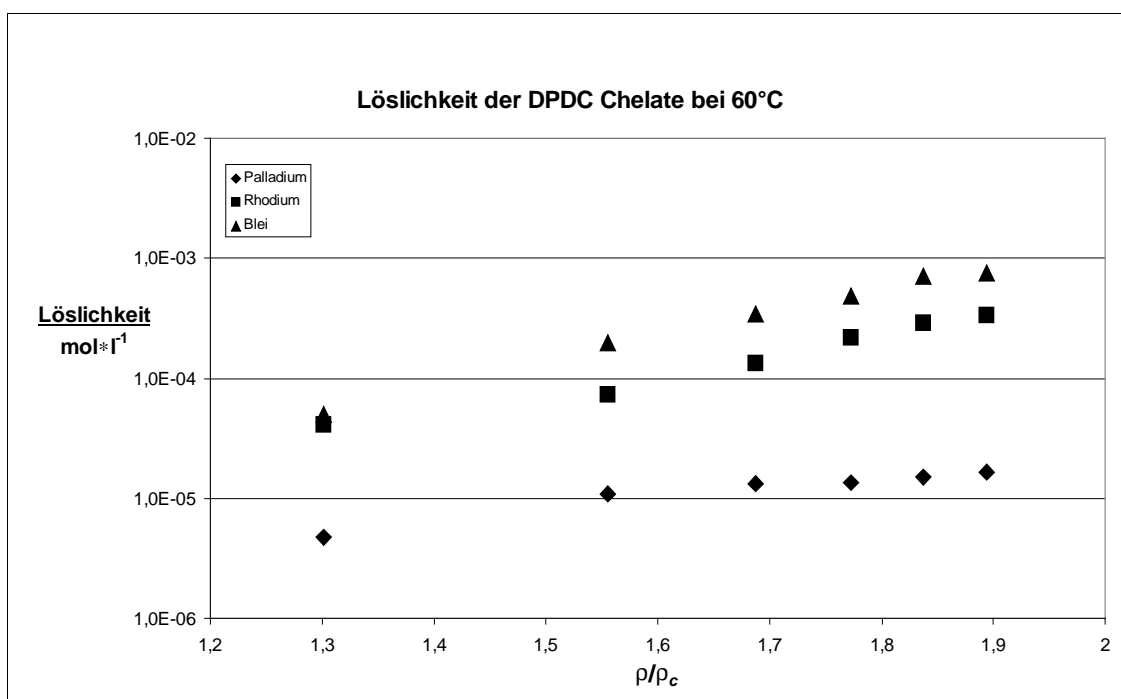


Abbildung 37: Löslichkeit der DPDC Chelate bei 60 °C

Bei einer Temperatur von 60 °C zeigen die DPDC Chelate von Palladium, Rhodium und Blei ebenfalls deutliche Unterschiede in der Löslichkeit. Das Palladium DPDC besitzt bei dieser Temperatur und einer reduzierten Dichte von 1,90 eine Sättigungskonzentration von $1,65 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Die Konzentration der gesättigten Rhodium DPDC Lösung beträgt dagegen $3,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, die Substanz hat somit eine um den Faktor 25 höhere Löslichkeit als das Palladium DPDC. Im Falle des Blei DPDC liegt die Sättigungskonzentration bei den gleichen Druck und Temperaturbedingungen bei $7,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Die Löslichkeit dieses Chelates übersteigt dem-

nach die des Rhodium DPDC um den Faktor 2,2 und die des Palladium DPDC um den Faktor 45. Eine selektive Extraktion zwischen Rhodium DPDC und Palladium DPDC sowie zwischen Blei DPDC und Palladium DPDC ist somit bei einer Temperatur von 60 °C aufgrund der beträchtlichen Löslichkeitsunterschiede noch leichter möglich als bei 50 °C.

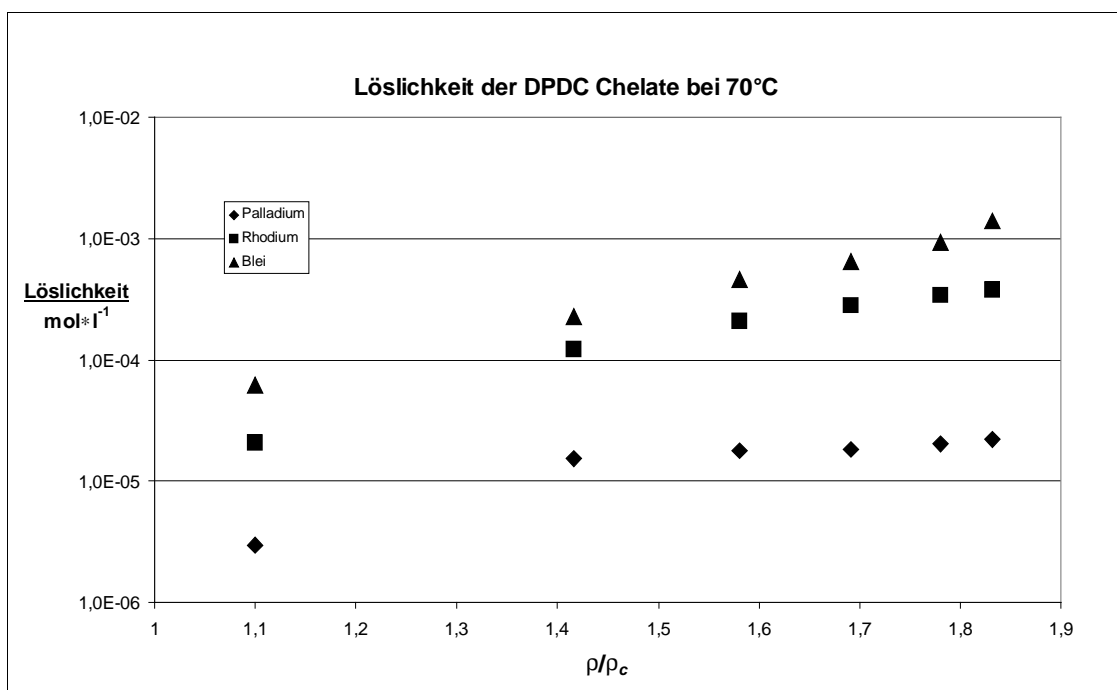


Abbildung 38: Löslichkeit der DPDC Chelate bei 70 °C

Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 70 °C ist die Löslichkeit aller drei Chelate insgesamt angestiegen. Vom Palladium DPDC lösen sich $2,2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer reduzierten Dichte von 1,83 im überkritischen Kohlendioxid. Das Rhodiumchelate kann mit $3,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ um den Faktor 17 besser gelöst werden Die Sättigungskonzentration des Blei DPDC beträgt bei den in Abbildung 38 gezeigten Bedingungen $1,39 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$; dies entspricht einen um den Faktor 3,6 höheren Löslichkeitswert verglichen mit Rhodium DPDC und einen um den Faktor 63 höheren Wert verglichen mit Palladium DPDC. Die Löslichkeitsunterschiede zwischen Rhodium DPDC und Palladium DPDC sowie zwischen Blei DPDC und Palladium DPDC sind daher bei einer Temperatur von 70 °C im gemessenen Bereich am Größten, so daß hier eine selektive Extraktion sehr leicht durchführbar wäre.

7.3 Löslichkeit der THD Chelate

In diesem Abschnitt wird die Löslichkeit der THD Chelate von Palladium, Rhodium und Blei diskutiert. Der vermessene Druckbereich lag zwischen 150 bar und 400 bar. Innerhalb dieses Bereiches wurden insgesamt drei Isothermen aufgenommen; jeweils eine bei 50, 60 und 70 °C. Aus den gemessenen Extinktionen ist - nach Kalibrierung (siehe 6.4) - die Löslichkeit errechnet worden. Der Vergleichbarkeit mit anderen überkritischen Fluiden wegen wurde - in der Isothermendarstellung - analog zur Diskussion der Löslichkeit der DPDC Chelate, die Löslichkeit gegen die reduzierte Dichte aufgetragen. In den Abbildungen, welche sowohl Isothermen als auch Isobaren zeigen, wurde auch hier die Auftragung Druck gegen Löslichkeit und Temperatur gewählt. Anhand dieser Abbildungen lassen sich einerseits die Einflüsse einer Druckänderung unter isothermen Bedingungen auf die Löslichkeit erkennen; darüber hinaus werden auch isobare Temperaturänderungen deutlich sichtbar.

Bei den THD Chelaten ließen sich nur das Palladium- und Rhodium THD darstellen. Alle Versuche zur Darstellung von Blei THD schlugen fehl (siehe 4.3.3). Im Hinblick auf eine direkte reaktive Extraktion von Bleisalzen durch *in situ* Chelatisierung kommt der Ligand THD somit nicht in Frage. Im folgenden Kapitel werden deshalb nur die Löslichkeiten des Palladium- und Rhodium THD diskutiert.

7.3.1 Löslichkeit von Palladium THD

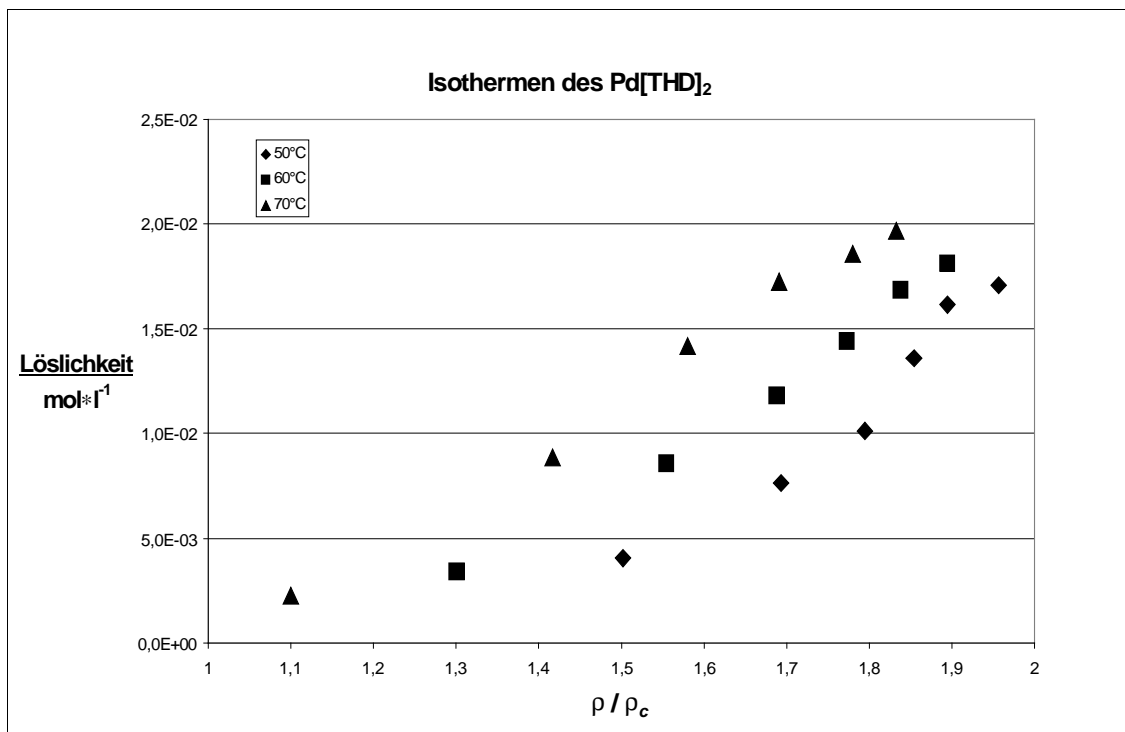


Abbildung 39: Isothermen des Pd[THD]₂

Generell zeigten die THD Chelate ein den DPDC Chelaten ähnliches Löslichkeitsverhalten bei Druck- und Temperaturvariation des Fluids. In dem untersuchten Dichtebereich ($\frac{\rho}{\rho_c}$ lag zwischen 1,10 und 1,96) nimmt die Löslichkeit des Palladium THD mit steigender Dichte des Fluids stetig zu. Die drei Isothermen in Abbildung 39 verdeutlichen das Verhalten der Löslichkeit bei zunehmender Dichte für die drei unterschiedlichen Temperaturen 50, 60, und 70 °C. Die Lage dieser Isothermen macht deutlich, daß auch eine Erhöhung der Temperatur zu einer kontinuierlichen Löslichkeitssteigerung führt. Die Isotherme, welche bei 70 °C aufgenommen wurde, zeigt bei geringer Dichte die niedrigste Löslichkeit und bei hoher Dichte die höchste Löslichkeit verglichen mit den anderen beiden Isothermen.

Der größte ermittelte Löslichkeitswert liegt hier bei $1,9 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer reduzierten Dichte von 1,832, während die geringste Sättigungskonzentration sich auf $2,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei der gleichen Temperatur und einer reduzierten Dichte von 1,1 beläuft.

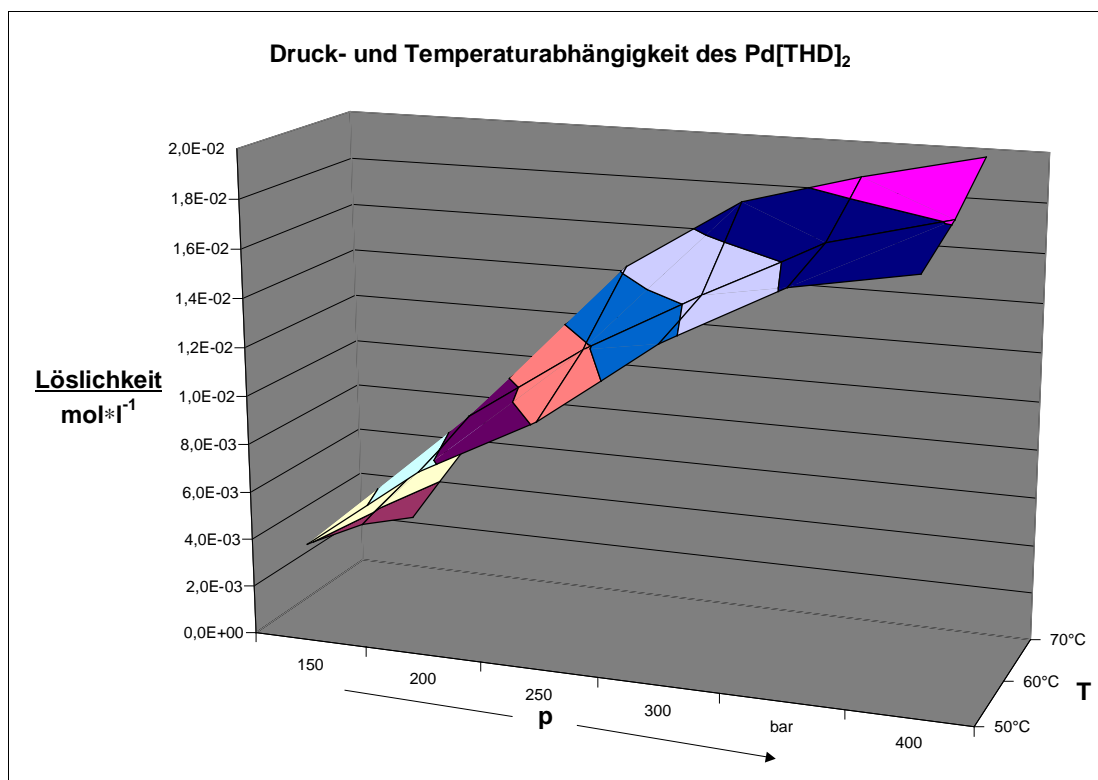


Abbildung 40: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Pd[THD]₂

Abbildung 40 zeigt das Verhalten der Löslichkeit in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Es lassen sich dabei sowohl die Isothermen als auch die Isobaren erkennen. Die Steigung der Isobaren bei einem Druck von 150 bar ist negativ: Die Erhöhung der Temperatur führt in diesem Fall bei konstantem Druck zu einer Verringerung der Dichte und auch zu einer Abnahme der Löslichkeit. Der Dichtebereich, in dem dies auftritt ist auch hier zwischen: $\frac{\rho}{\rho_c} = 1,1$ bis 1,5. Diese negative Steigung der Löslichkeit ändert sich beim Palladium THD ab einem Druckwert von 200 bar: Ab diesem Druck wird für die Isobare wieder eine positive Steigung gemessen. Mit zunehmendem Druck wird die Steigung der Isobaren steiler, bis sie bei einem Druck von 250 bar ihr Maximum erreicht. Bei weiterer Druckerhöhung beobachtet man denn wiederum eine Abnahme der Isobarensteigung. Auch die Isothermen knicken bei einem Druck von 250 bar deutlich erkennbar ab und verlaufen ab dort mit geringerer Steigung weiter.

7.3.2 Löslichkeit von Rhodium THD

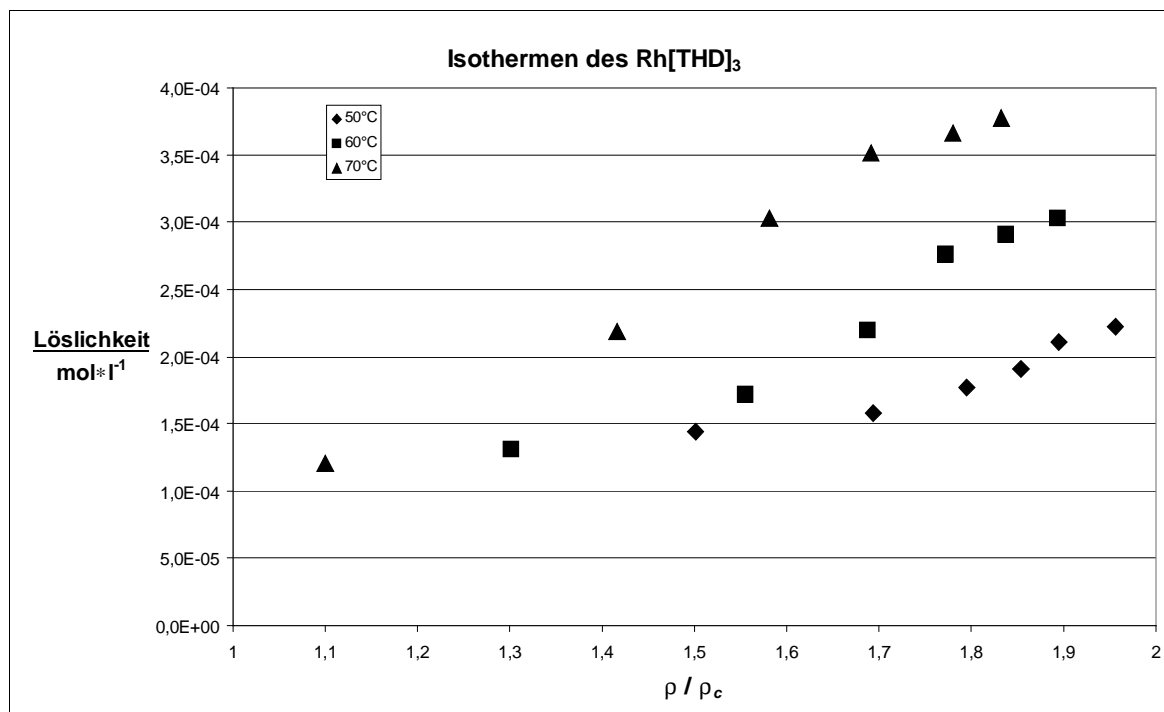


Abbildung 41: Isothermen des Rh[THD]₃

Am vorliegenden Verlauf der drei Isothermen läßt sich ein Anstieg der Löslichkeit des Rhodium THD mit steigendem Druck und damit verbunden mit zunehmender Dichte im Bereich $\frac{\rho}{\rho_c} = 1,1$ bis $1,96$ ablesen. Die Lage der Isothermen belegt des Weiteren auch analog zu den anderen Chelate den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit: Die Isotherme, welche bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen wurde, verläuft bei niedrigeren Löslichkeitswerten und hat eine geringere Steigung als die bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gemessene Isotherme. Allerdings zeigen alle drei Isothermen einen Wendepunkt: Der Löslichkeitsanstieg mit zunehmendem Druck wird ab einer gewissen Dichte geringer. Insgesamt ist die Löslichkeit des Rhodium THD wesentlich geringer als die von Palladium THD.

Den größten ermittelten Löslichkeitswert von $3,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ erhält man bei einer Temperatur von $70\text{ }^\circ\text{C}$ und einer reduzierten Dichte von $1,832$, während die geringste Sättigungskonzentration $1,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei der gleichen Temperatur und einer reduzierten Dichte von $1,1$ gemessen wurde.

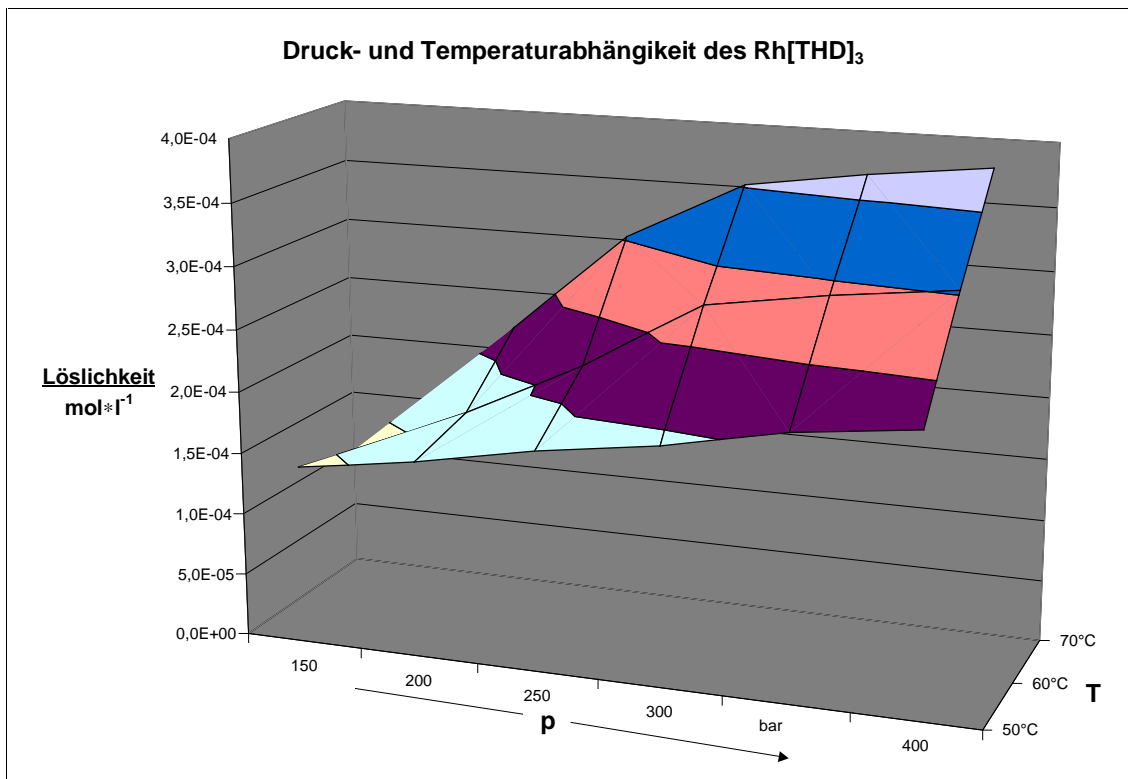


Abbildung 42: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Rh[THD]₃

Anhand der Betrachtung von Abbildung 42 läßt sich feststellen, daß die bei 50 °C verlaufende Isotherme eine wesentlich geringere Steigung als die bei 60 und 70 °C verlaufenden hat. Bei dieser Temperatur ist folglich der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit des Rhodium THD weniger groß. Die Steigung der Isothermen bei 60 und 70 °C ist zwischen 150 bar und 300 bar am größten. Ab einem Druckwert von 300 bar flacht sie dagegen wieder ab.

Bei der Betrachtung der Isobaren zeigt sich ebenso wie bei den bisher diskutierten Chelaten ebenfalls eine negative Steigung bei einem Druck von 150 bar. Eine Erhöhung der Temperatur führt bei diesem Druck zu einer Abnahme der Löslichkeit des Rhodium THD. Ab einem Druckwert von 200 bar verlaufen die Isobaren dann wiederum steigend. Dort wirkt sich der Temperaturanstieg auch positiv auf die Löslichkeit im überkritischen Kohlendioxid aus. Die Größe der Steigung nimmt dabei von Isobare zu Isobare kontinuierlich zu. Dementsprechend gewinnt die Temperatur mit wachsendem Druck an Bedeutung für die Löslichkeit.

7.4 Löslichkeit der THD Chelate im Vergleich

Im Hinblick auf einen möglichen Informationsgewinn für die Chromatographie und auch für die selektive Extraktion werden im folgenden die Löslichkeitswerte beider THD Chelate in jeweils einem Diagramm unter gleichen Bedingungen dargestellt.

Auch hier erfolgt die Skalierung der Löslichkeitsachsen aufgrund der Löslichkeitsunterschiede der beiden THD Chelate erneut logarithmisch.

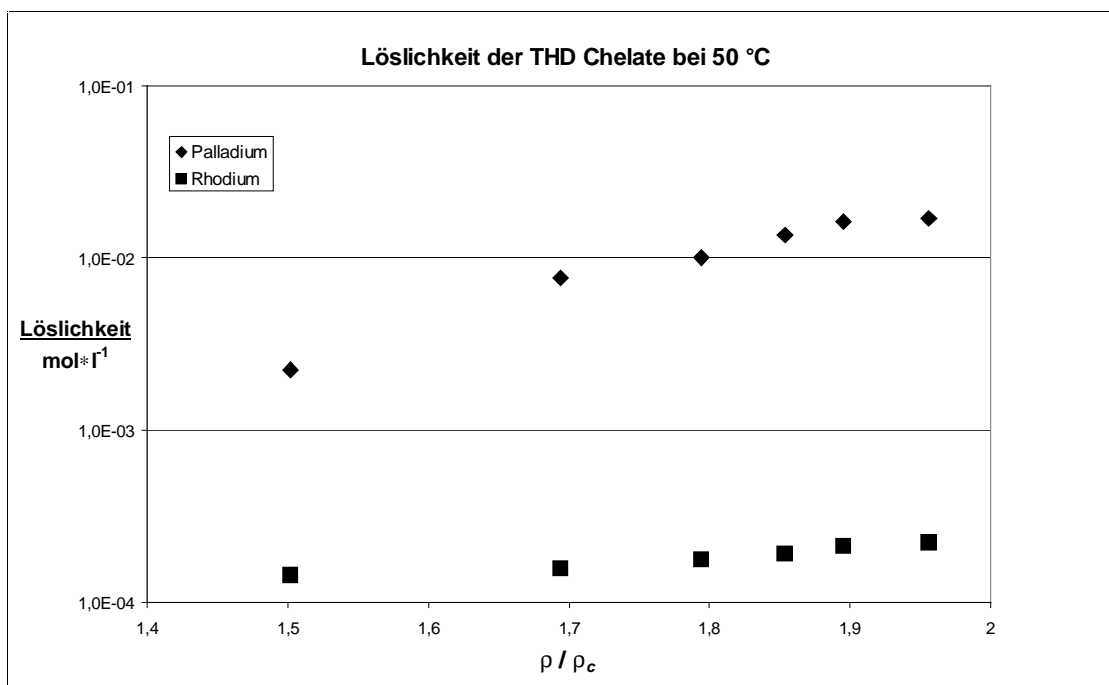


Abbildung 43: Löslichkeit der THD Chelate bei 50 °C

Die abgebildeten Isothermen weisen einen deutlichen Unterschied der Löslichkeit zwischen den beiden vermessenen THD Chelaten bei einer Temperatur von 50 °C auf.

Verglichen mit den DPDC Chelaten (Kap. 7.2) wird hier allerdings der umgekehrte Trend beobachtet: Das Rhodiumchelate hat eine deutlich niedrigere Löslichkeit als das Palladiumchelate. Die niedrigste Sättigungskonzentration wurde beim Rhodium THD gemessen. Die Löslichkeit betrug hier $2,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer reduzierten Dichte von 1,96. Unter den glei-

chen Bedingungen lösten sich vom Palladium THD $1,7 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, das entspricht der 77-fachen Konzentration des Rhodium THD.

Eine selektive Extraktion der beiden Metalle mit dem Liganden THD ist somit bei einer Temperatur von 50 °C möglich. Die reduzierte Dichte, bei welcher der größte Löslichkeitsunterschied beobachtet wurde, beträgt 1,96. Dies entspricht bei 50 °C einem Druck von 400 bar.

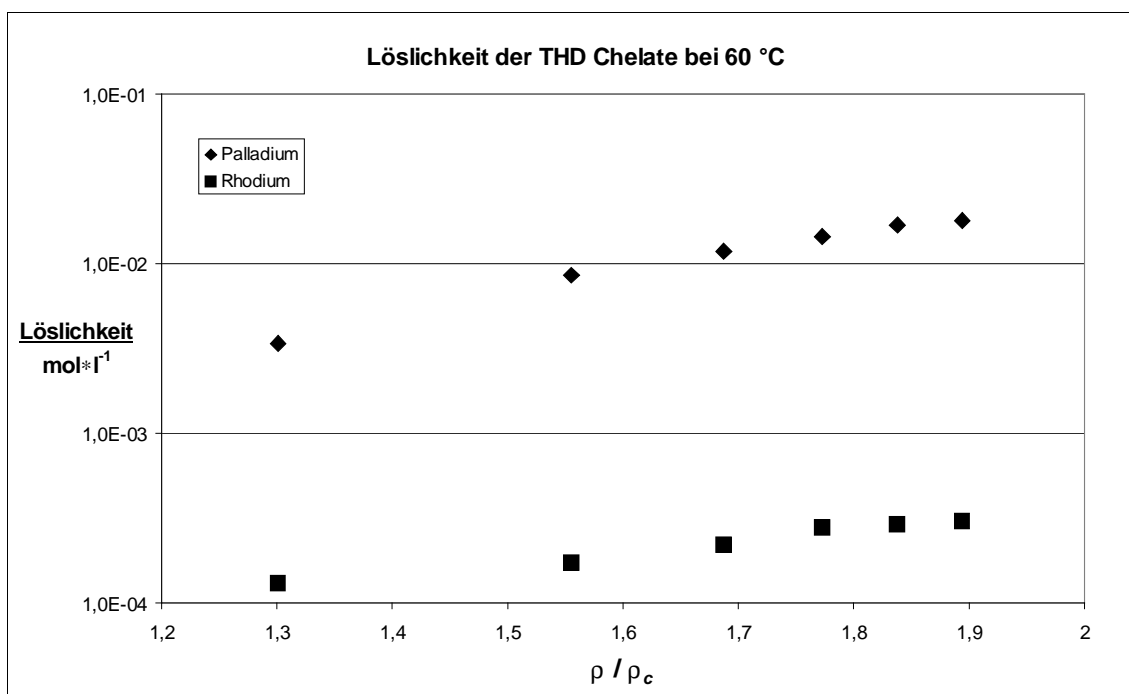


Abbildung 44: Löslichkeit der THD Chelate bei 60 °C

Bei einer Temperatur von 60 °C liegen bei den THD Chelaten von Palladium und Rhodium ebenfalls deutlich erkennbare Unterschiede in der Löslichkeit vor. Das Rhodium THD besitzt bei dieser Temperatur und einer reduzierten Dichte von 1,90 eine Sättigungskonzentration von $3,0 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Die Konzentration der gesättigten Palladium THD Lösung beläuft sich dagegen auf $1,8 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, die Substanz hat somit eine um den Faktor 60 höhere Löslichkeit als das Rhodium THD.

Eine selektive Extraktion der beiden Chelate ist folglich auch bei einer Temperatur von 60 °C möglich. Allerdings ist der Löslichkeitsunterschied bei dieser Temperatur kleiner und somit weniger für diesen Zweck geeignet als bei 50 °C.

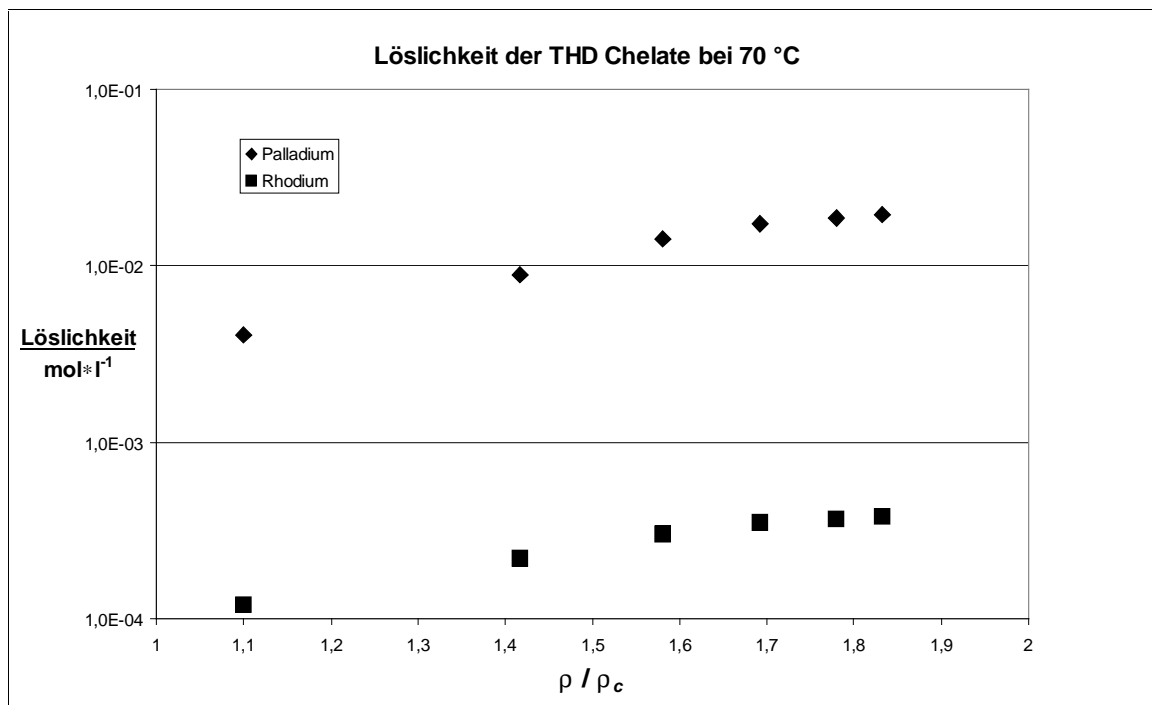


Abbildung 45: Löslichkeit der THD Chelate bei 70 °C

Durch eine Erhöhung der Temperatur auf 70 °C ist die Löslichkeit beider Chelate insgesamt angestiegen. Vom Rhodium THD lösen sich $3,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer reduzierten Dichte von 1,83 im überkritischen Kohlendioxid. Das Palladiumchelate besitzt mit $1,9 \cdot 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ eine um den Faktor 50 bessere Löslichkeit. Der Löslichkeitsunterschied erlaubt eine selektive Extraktion dieser beiden Chelate bei einer Temperatur von 70 °C. Es ist jedoch zu beobachten, daß die Größe des Löslichkeitsunterschiedes vom Faktor 77 bei einer Temperatur von 50 °C über den Faktor 60 bei einer Temperatur von 60 °C bis hin zum Faktor 50 bei 70 °C abgenommen hat. Eine angestrebte selektive Extraktion sollte deshalb bei einer Temperatur von 50 °C – auch im Hinblick auf die Energiebilanz im ökologischen Sinne - durchgeführt werden. Aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit der beiden Chelate unter gleichen Bedingungen muß den Ergebnissen zufolge auch eine chromatographische Trennung eines Gemisches dieser Komponenten möglich sein.

7.5 Löslichkeit der MTG Chelate

In dem nun folgenden Abschnitt der Arbeit wird die Löslichkeit der MTG Chelate von Palladium und Rhodium diskutiert. Der vermessene Druckbereich lag zwischen 150 bar und 400 bar. Innerhalb desselben wurden insgesamt drei Isothermen aufgenommen; jeweils eine bei 50, 60 und 70 °C. Aus den gemessenen Extinktionen ist - nach Kalibrierung (siehe 6.4) - die Löslichkeit errechnet worden. Der Vergleichbarkeit mit anderen überkritischen Fluiden wegen wurde - in der Isothermendarstellung- analog zur Diskussion der Löslichkeit der DPDC und THD Chelate die Löslichkeit gegen die reduzierte Dichte aufgetragen. In den Abbildungen, welche sowohl Isothermen als auch Isobaren zeigen, wurde auch hier die Auftragung Druck gegen Löslichkeit und Temperatur gewählt. Anhand der erhaltenen Abbildungen lassen sich sowohl die Einflüsse einer Druckänderung unter isothermen Bedingungen auf die Löslichkeit erkennen als auch isobare Temperaturänderungen gut sichtbar machen.

Bei den MTG Chelaten ließen sich genau wie bei den THD Chelaten nur das Palladium- und Rhodium MTG darstellen. Alle Versuche zur Darstellung von Blei MTG scheiterten (siehe 4.2.1) Im Hinblick auf eine direkte reaktive Extraktion von Bleisalzen durch *in situ* Chelatisierung kommt der Ligand MTG somit auch hier nicht in Frage. Im folgenden Kapitel wird deshalb wiederum nur die Löslichkeit des Palladium- und Rhodium MTG diskutiert.

7.5.1 Löslichkeit von Palladium MTG

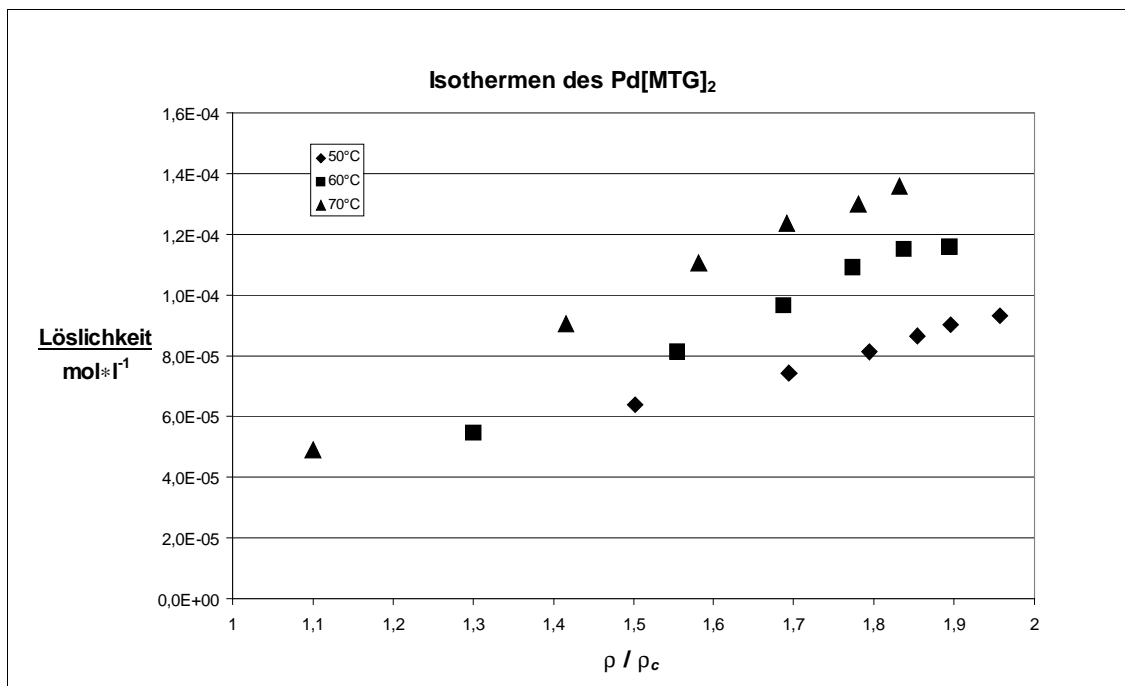


Abbildung 46: Isothermen des Pd[MTG]₂

Generell zeigten die MTG Chelate ein den DPDC- und THD Chelaten ähnliches Löslichkeitsverhalten bei Druck- und Temperaturvariation des Fluids. In dem untersuchten Dichtebereich

($\frac{\rho}{\rho_c}$ lag zwischen 1,10 und 1,96) nimmt die Löslichkeit des Palladium MTG mit steigender

Dichte des Fluids stetig zu. Die Isothermen in Abbildung 46 repräsentieren das Verhalten der Löslichkeit bei zunehmender Dichte für die drei unterschiedlichen Temperaturen 50, 60, und 70 °C. Ihre jeweilige Lage zeigt darüber hinaus, daß auch eine Erhöhung der Temperatur zu einer kontinuierlichen Löslichkeitssteigerung führt. Die bei 70 °C gemessene Isotherme zeigt bei geringer Dichte die niedrigste Löslichkeit und bei hoher Dichte die höchste Löslichkeit im Vergleich zu den anderen beiden Isothermen.

Der Maximalwert der Sättigungskonzentration liegt bei $1,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei dieser Temperatur und

einer reduzierten Dichte von 1,832, während man den Minimalwert von $4,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei der

gleichen Temperatur und einer reduzierten Dichte von 1,1 erhält.

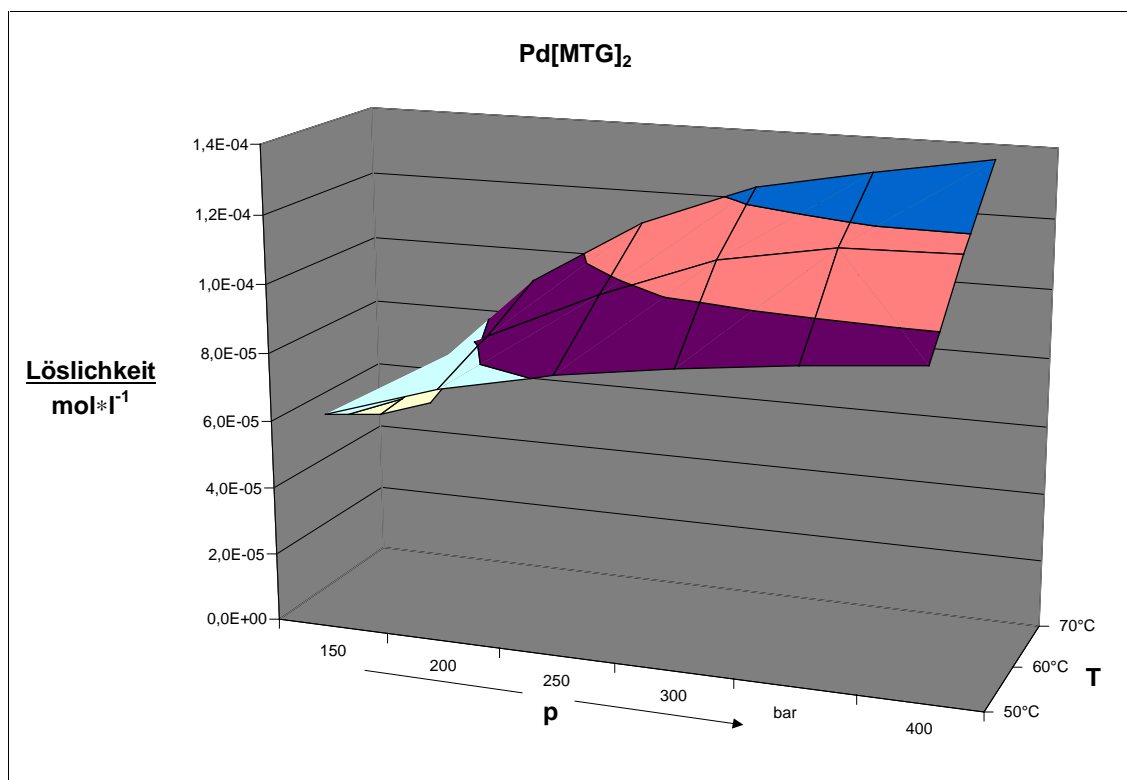


Abbildung 47: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Pd[MTG]₂

Abbildung 47 zeigt die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit des Pd[MTG]₂. Der Anstieg der Isothermen verläuft in diesem Fall allgemein stetig. Die Isotherme, die bei 50 °C aufgenommen wurde, zeigt dabei eine geringere Steigung als die bei 60 °C vermessene und diese wiederum steigt schwächer an als die bei 70 °C aufgenommene Isotherme. Es zeigt sich beim Betrachten der Isobaren, daß bei dem kleinsten gemessenen Druck von 150 bar die Erhöhung der Temperatur zu einer Verringerung der Löslichkeit führt. Die Dichte unterschreitet bei diesem Druck im Falle einer Temperaturerhöhung den für eine ausreichende Solvation nötigen Mindestwert. Ab einem Druck von 200 bar verlaufen die Isobaren dann positiv steigend. Die Größe der Steigung nimmt dabei von Isobare zu Isobare kontinuierlich zu. Beim Maximaldruck von 400 bar läßt sich ein positiver Einfluß auf das Löslichkeitsverhalten mit steigender Temperatur deutlich erkennen. Dieses Verhalten ist analog zu dem in Flüssigkeiten beobachtbaren.

7.5.2 Löslichkeit von Rhodium MTG

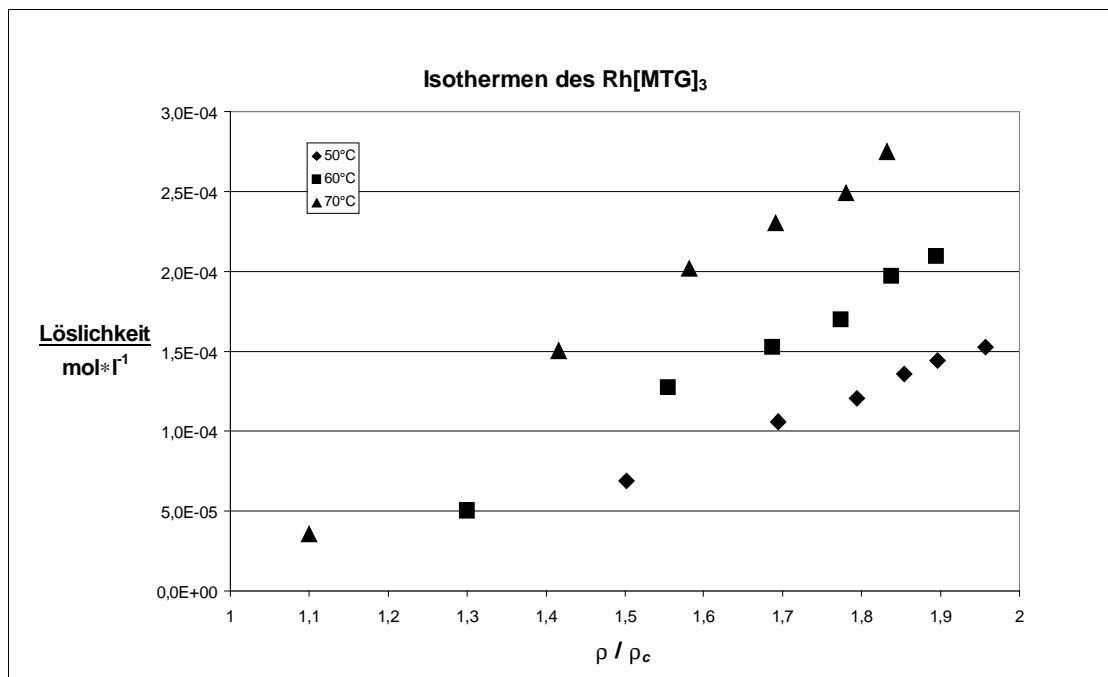


Abbildung 48: Isothermen des Rh[MTG]₃

Aus Abbildung 20 läßt sich ein Anstieg der Löslichkeit des Rhodium MTG mit zunehmender Dichte im Bereich $\frac{\rho}{\rho_c} = 1,1$ bis 1,96 ablesen. Die Lage der Isothermen zeigt darüber hinaus auch den Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit: Die Isothermen erhalten mit steigender Temperatur von bei 50 °C über die bei 60 °C bis hin zu den bei 70 °C durchgeführten Messungen jeweils höhere Löslichkeitswerte und größere Steigungen. Generell bewirkt eine Temperaturerhöhung ab einer reduzierten Dichte von mindestens 1,4 auch hier einen Anstieg der Löslichkeit.

Der größte ermittelte Löslichkeitswert beträgt $2,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer Temperatur von 70 °C und einer reduzierten Dichte von 1,832; während die geringste Sättigungskonzentration $3,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei der gleichen Temperatur und einer reduzierten Dichte von 1,1 liegt.

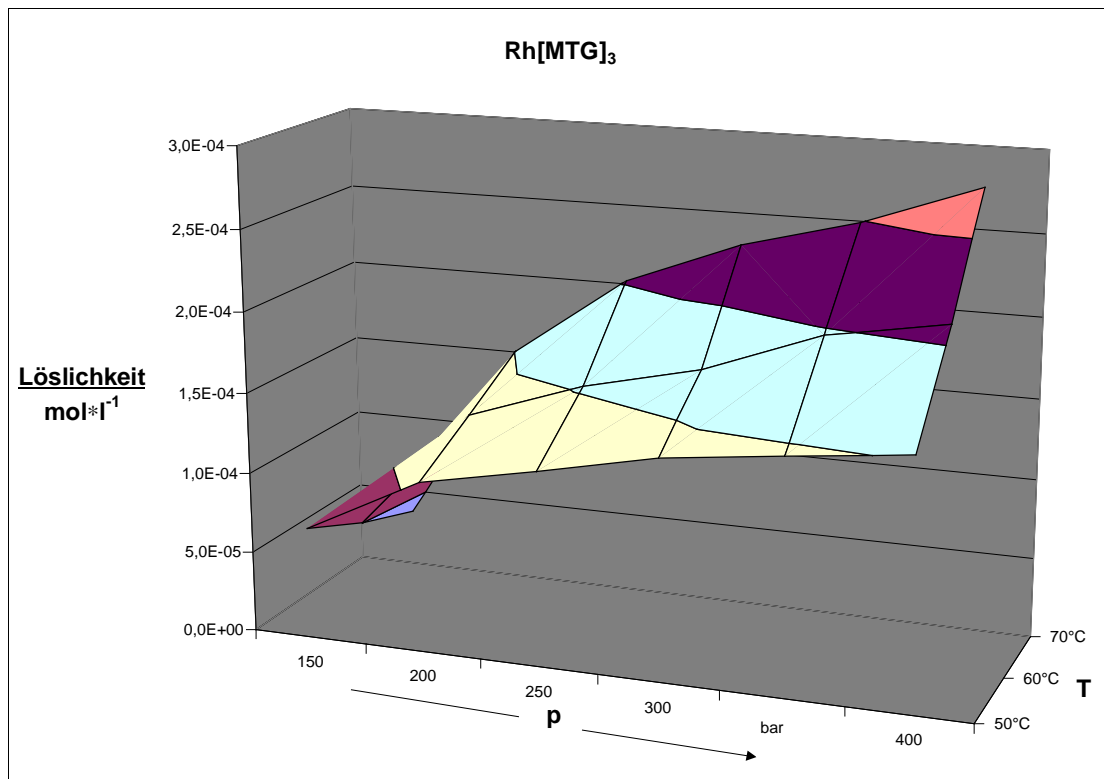


Abbildung 49: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Rh[MTG]₃

Auch hier wird der Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Löslichkeit deutlich sichtbar. Wie bei allen anderen in dieser Arbeit untersuchten Chelaten zeigt beim Rhodium MTG ebenfalls die bei einem Druck von 150 bar aufgenommene Isobare eine negative Steigung: Die Löslichkeit nimmt bei diesem Druck mit steigender Temperatur bedingt durch eine Erniedrigung der Dichte ab. Die Isobare bei einem Druck von 200 bar hat bereits wieder eine positive Steigung. Mit zunehmendem Druck wird der Anstieg der jeweiligen Isobare steiler. Dies bedeutet, daß bei hohen Drücken ein Temperaturanstieg die Löslichkeit des Rhodium MTG verbessert. Wertet man z.B. Die Isobare bei 350 bar aus, so zeigt sich, daß bei diesem Druck eine Änderung der Temperatur von 50 °C auf 70 °C zu einer Erhöhung der Löslichkeit um den Faktor 2,5 führt.

7.6 Löslichkeit der MTG Chelate im Vergleich

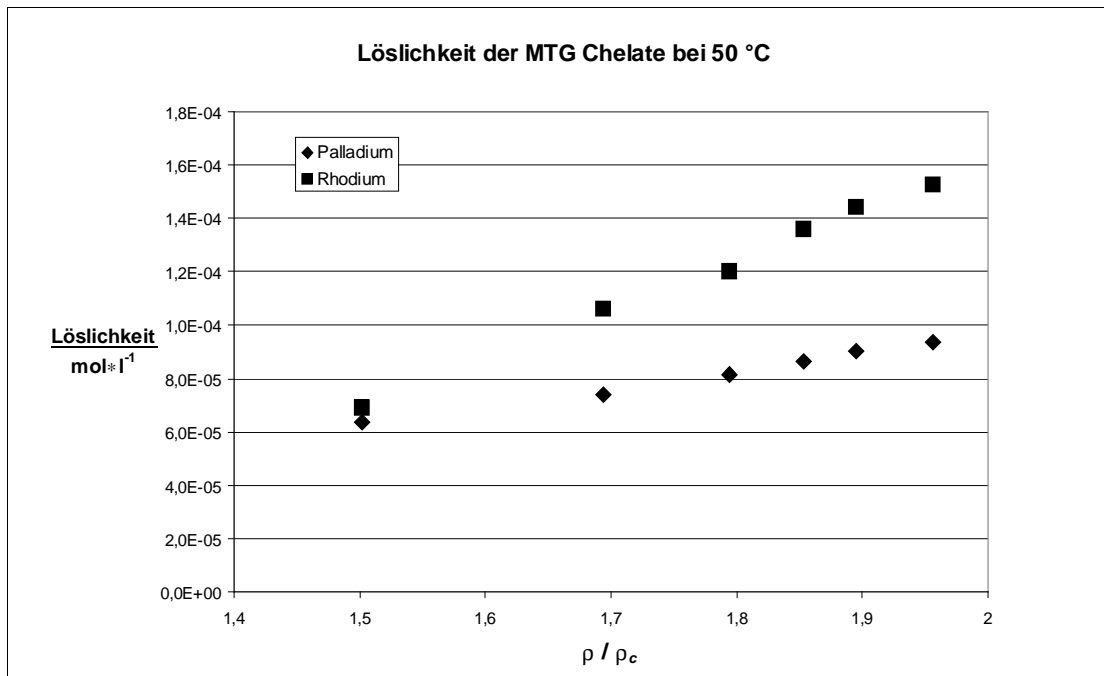


Abbildung 50: Löslichkeit der MTG Chelate bei 50 °C

Die aufgeführten Isothermen lassen einen wesentlich weniger deutlichen Unterschied der Löslichkeit zwischen den beiden vermessenen MTG Chelaten verglichen mit den THD oder DPDC Chelaten erkennen.

Das Rhodium MTG besitzt dabei eine etwas höhere Löslichkeit als das Palladium MTG. Die Löslichkeit des Palladium MTG betrug $9,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer reduzierten Dichte von 1,96.

Unter den gleichen Bedingungen lösten sich vom Rhodium MTG $1,5 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, was der 1,6-fachen Menge entspricht.

Eine selektive Extraktion der beiden Metalle mit dem Liganden MTG ist somit im vorliegenden Fall bei einer Temperatur von 50 °C nicht möglich. Die reduzierte Dichte, bei welcher der noch relativ größte Löslichkeitsunterschied beobachtet wurde, beträgt 1,96. Dies entspricht bei 50 °C einem Druck von 400 bar.

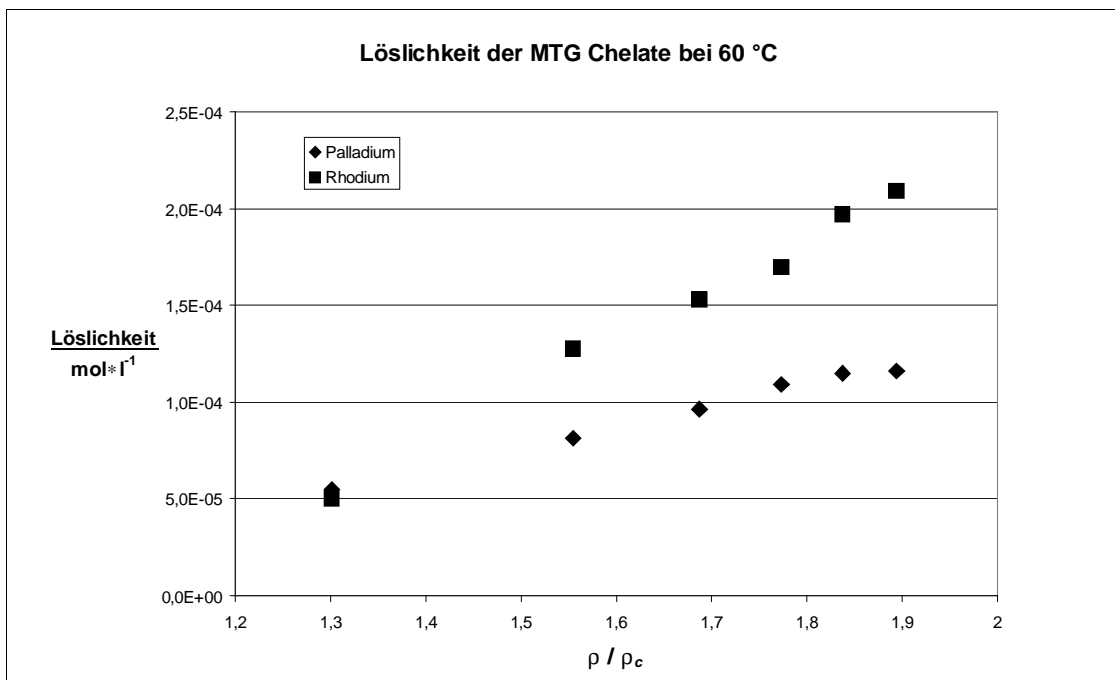


Abbildung 51: Löslichkeit der MTG Chelate bei 60 °C

Verglichen mit den DPDC und THD Chelaten zeigen die MTG Chelate von Palladium und Rhodium bei einer Temperatur von 60 °C ebenfalls keine nennenswerten bzw. für die selektive Extraktion brauchbaren Unterschiede in der Löslichkeit. Wie aus Abbildung 51 hervorgeht, ist bei einer reduzierten Dichte von 1,3 die Löslichkeit beider Chelate sogar annähernd gleich. Das Palladium MTG zeigt bei dieser Temperatur und einer reduzierten Dichte von 1,90 eine Sättigungskonzentration von $1,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Die Konzentration der gesättigten Rhodium MTG Lösung beläuft sich dagegen auf $2,1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, die Substanz hat somit eine um den Faktor 1,9 höhere Löslichkeit als das Palladium MTG. Wie oben bereits erwähnt ist also auch eine Temperatur von 60 °C für eine selektive Extraktion der Metalle Palladium und Rhodium mit dem Liganden MTG ungeeignet.

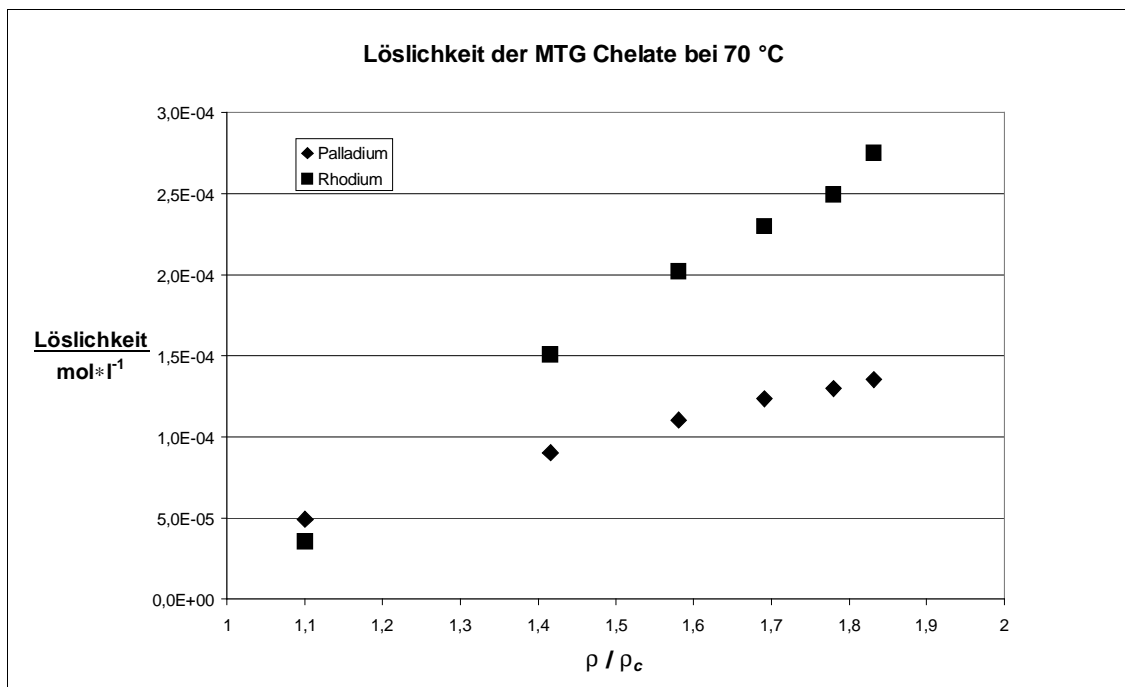


Abbildung 52: Löslichkeit der MTG Chelate bei 70 °C

Eine Erhöhung der Temperatur auf 70 °C bewirkt bei den MTG Chelaten eine Umkehrung der Löslichkeitsverhältnisse bei einer reduzierten Dichte von 1,1: Die Sättigungskonzentration des Rhodium MTG liegt mit $3,6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ niedriger als die des Palladium MTG, dessen Löslichkeit bei der gleichen Dichte $4,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ beträgt. Durch eine Erhöhung der Dichte infolge einer isothermen Drucksteigerung kehrt sich dieses Verhalten um: die Isothermen schneiden sich bei einer reduzierten Dichte von 1,14. Die Steigung der Isotherme des Rhodium MTG ist wesentlich größer als die des Palladium MTG. Somit ergibt sich bei dem höchsten Wert der reduzierten Dichte in Abbildung 52 eine bessere Löslichkeit des Rhodium MTG. Von dieser Substanz lösen sich $2,7 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ bei einer reduzierten Dichte von 1,83 im überkritischen Kohlendioxid. Für das Palladium MTG wurde hier mit $1,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ eine um den Faktor 2,1 geringere Löslichkeit gemessen.

Obwohl der Unterschied in der Löslichkeit beider Chelate mit steigender Temperatur des Fluids vom Faktor 1,6 bei 50 °C über den Faktor 1,9 bei 60 °C bis hin zum Faktor 2,1 bei 70 °C stetig größer wurde, reicht auch eine Temperatur von 70 °C noch nicht aus, um eine se-

lektive Extraktion der Metalle Palladium und Rhodium mit dem Liganden MTG durchzuführen, da die Löslichkeitsunterschiede insgesamt zu gering ausfallen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundlagen für eine direkte reaktive Extraktion der Metalle Palladium und Rhodium ermittelt. Die Metalle wurden dabei durch Zugabe geeigneter Liganden in Chelate umgewandelt. Bedingt durch die enormen Löslichkeitsunterschiede der sich bildenden Chelate konnten die verwendeten Liganden DPDC und THD auch zur selektiven Extraktion dieser Metalle herangezogen werden.

Somit eröffnet sich zur klassischen kosten- und zeitintensiven Platingruppenmetalltrennung, wie sie konventionell zum Edelmetallrecycling aus Autoabgaskatalysatoren verwendet wird, eine effiziente Alternative.

Die wichtigste Grundlage für eine selektive Extraktion eines Metallchelatgemisches ist die Kenntnis der Löslichkeit der einzelnen Chelate im Extraktionsmittel.

Zur Schaffung dieser Grundlage wurde in der vorliegenden Arbeit eine dynamisch-spektroskopische Methode zur Löslichkeitsbestimmung metallorganischer Verbindungen in überkritischem Kohlendioxid entwickelt. Die verwendete Apparatur bestand in ihrem Kern aus einer modifizierten MPS 225 der Fa. Suprex, welche mit einem ein scannenden UV-Detektor ausgestattet wurde. Die Kalibrierung erfolgte durch eine offline Quantifizierung für die Bleichelate mittels Graphitrohr-AAS und für die Rhodium- und Palladiumchelate mittels Komplexbildung und anschließender UV-Spektroskopischer Konzentrationsbestimmung.

Mit dieser Apparatur wurde die Löslichkeit von Chelaten in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dichte des überkritischen Fluids bestimmt. Die Temperaturen, bei denen die Isothermen gemessen wurden, waren 50, 60 und 70 °C. Der untersuchte Bereich der reduzierten Dichte erstreckte sich von 1,1 bis 1,9.

Die verwendeten Modellsubstanzen waren Chelate der Schwermetalle Palladium, Rhodium und Blei. Als Liganden wurden das 2,2,6,6 Tetramethylheptandion (THD) als Vertreter der Diketongruppe, das Diisopropyldithiocarbamat (DPDC) und das Methylthioglykolat (MTG) gewählt. Die Modellsubstanzen wurden zunächst synthetisiert und identifiziert. Von besonderem Interesse war dabei, daß die Chelatbildung aus den entsprechenden gepufferten Metallsalzlösungen – im Hinblick auf eine mögliche *in situ* Chelatisierung - nach Zugabe des Liganden spontan erfolgte.

Dieses Kriterium wurde von dem Liganden DPDC erfüllt, da dieser spontan mit den Palladium-, Rhodium- und Bleiionen aus den jeweiligen gepufferten Salzlösungen reagierte.

Bei den Liganden THD und MTG hingegen bildeten sich lediglich die Palladium- und Rhodiumchelate; es konnten jedoch keine Bleichelate synthetisiert werden.

Eventuellen Unterschieden in der Löslichkeit von Chelaten eines Ligandentyps mit verschiedenen Metallionen als Zentralion galt besondere Aufmerksamkeit, da dies die Möglichkeit einer selektiven Extraktion eröffnete. Es wurden hier auch die Temperatur- und Dichteparameter ermittelt, bei denen dieser Unterschied am deutlichsten hervortrat.

Die Palladium-, Rhodium- und Bleidiisopropylthiocarbamate zeigten einen deutlichen Unterschied in der Löslichkeit unter identischen Bedingungen. Die niedrigste Sättigungskonzentration wurde beim Palladiumdiisopropyldithiocarbamat gefunden. Das Rhodiumchelate des gleichen Ligandentyps zeigte eine um den Faktor 25 höhere Löslichkeit bei einer Temperatur von 60 °C und einer reduzierten Dichte von 1,90. Die Sättigungskonzentration des entsprechenden Bleichelates lag bei diesen Bedingungen um den Faktor 2,2 höher bezogen auf das Rhodiumchelate und um den Faktor 45 höher bezogen auf das Palladiumchelate.

Die Palladium und Rhodiumchelate des Methylthioglykolates zeigten allerdings keine nennenswerten Löslichkeitsunterschiede. Die größten Differenzen in der Löslichkeit wurden hier bei einer Temperatur von 70 °C und einer reduzierten Dichte von 1,9 beobachtet. Bei diesen Bedingungen zeigte das Rhodiummethylthioglykolat eine um den Faktor 2,1 bessere Löslichkeit als das Palladiummethylthioglykolat.

Die Palladium- und Rhodiumtetramethylheptandionate wiesen dagegen einen deutlichen Unterschied in der Löslichkeit bei gleichen Bedingungen auf. Hier war das Verhalten allerdings insofern umgekehrt, als daß das Palladiumchelate eine um den Faktor 74 höhere Löslichkeit bei einer Temperatur von 50 °C aufwies. Somit ist der Ligand THD für eine selektive Extraktion der Metalle Palladium und Rhodium unter den untersuchten Chelatbildnern der am besten geeignete.

9 Abbildungs-, Gleichungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: Struktur der Dialkyldithiocarbamate	6
Abbildung 2: Bildungsreaktion der Dithiocarbamate	6
Abbildung 3: Chelatisierung eines Metallions mit Dithiocarbamaten	7
Abbildung 4: Resonanzformen der Dithiocarbamate	7
Abbildung 5: Struktur und Resonanzformen der β -Diketone	8
Abbildung 6: Struktur eines Palladium- β -Diketonates	9
Abbildung 7: Resonanzformen des Methylthioglykolats	9
Abbildung 8: UV/VIS-Extinktionen der Chelate	33
Abbildung 9: Struktur eines Palladium DPDC Moleküls aus Einkristallröntgendaten	36
Abbildung 10: PD des Palladium DPDC	37
Abbildung 11: PD des Blei DPDC	38
Abbildung 12: PD des Rhodium DPDC	39
Abbildung 13: PD des Palladium MTG	43
Abbildung 14: PD des Rhodium MTG	44
Abbildung 15: Struktur einer Palladium THD Elementarzelle	48
Abbildung 16: Struktur eines Palladium THD Moleküls aus Einkristallröntgendaten	48
Abbildung 17: PD des Palladium THD	49
Abbildung 18: PD des Rhodium THD	50
Abbildung 19: Aufbau der Messapparatur (nicht Maßstabgetreu)	53
Abbildung 20: Temperiermantel der Stahlkapillaren	54
Abbildung 22: Equilibrierung	55
Abbildung 23: Löslichkeitsbestimmung	55
Abbildung 24: Screenshot von COMA	60
Abbildung 26: Screenshot eines mit Coma aufgenommenen UV-Spektrums	61
Abbildung 28: Peakprofil dreidimensional	62
Abbildung 30: UV Spektrum von $\text{Cu}[\text{THD}]_2$ bei 40 °C und 300 bar	63
Abbildung 32: Auswirkung der Schalzeit auf die Extinktion	64
Abbildung 34: Einfluß der Fließgeschwindigkeit auf die Extinktion	66
Abbildung 35 Vergleich mit Literaturdaten	71
Abbildung 36: Isothermen des $\text{Pd}[\text{DPDC}]_2$	73
Abbildung 37: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Pd}[\text{DPDC}]_2$	74
Abbildung 38: Isothermen des $\text{Rh}[\text{DPDC}]_3$	75
Abbildung 39: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Rh}[\text{DPDC}]_3$	76
Abbildung 40: Isothermen des $\text{Pb}[\text{DPDC}]_2$	77
Abbildung 41: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Pb}[\text{DPDC}]_2$	78
Abbildung 42: Löslichkeit der DPDC Chelate bei 50 °C	79
Abbildung 43: Löslichkeit der DPDC Chelate bei 60 °C	80
Abbildung 44: Löslichkeit der DPDC Chelate bei 70 °C	81
Abbildung 45: Isothermen des $\text{Pd}[\text{THD}]_2$	83
Abbildung 46: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Pd}[\text{THD}]_2$	84
Abbildung 47: Isothermen des $\text{Rh}[\text{THD}]_3$	85
Abbildung 48: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Rh}[\text{THD}]_3$	86
Abbildung 49: Löslichkeit der THD Chelate bei 50 °C	87
Abbildung 50: Löslichkeit der THD Chelate bei 60 °C	88
Abbildung 51: Löslichkeit der THD Chelate bei 70 °C	89
Abbildung 52: Isothermen des $\text{Pd}[\text{MTG}]_2$	91
Abbildung 53: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Pd}[\text{MTG}]_2$	92
Abbildung 54: Isothermen des $\text{Rh}[\text{MTG}]_3$	93
Abbildung 55: Druck- und Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von $\text{Rh}[\text{MTG}]_3$	94
Abbildung 56: Löslichkeit der MTG Chelate bei 50 °C	95
Abbildung 57: Löslichkeit der MTG Chelate bei 60 °C	96
Abbildung 58: Löslichkeit der MTG Chelate bei 70 °C	97
Gleichung 1: Löslichkeitsparameter δ allgemein	19
Gleichung 2: Löslichkeitsparameter δ im Überkritischen	20
Gleichung 3: Darstellung von Natriumdiisopropylthiocarbamat	21
Gleichung 4: Darstellung von Palladium-diisopropylthiocarbamat	22

Gleichung 5: Darstellung von Blei(II)diisopropyldithiocarbamat.....	22
Gleichung 6: Darstellung von Rhodium(III)diisopropyldithiocarbamat.....	23
Gleichung 7: Darstellung von Blei(II)methylthioglykolat.....	24
Gleichung 8: Darstellung von Palladium(II)methylthioglykolat.....	25
Gleichung 9: Darstellung von Rhodium(III)methylthioglykolat.....	25
Gleichung 10: Darstellung von 2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion.....	26
Gleichung 11: Ketenol Diketo Tautomerie.....	27
Gleichung 12: Palladium-bis-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion.....	28
Gleichung 13: Darstellung von Blei-bis-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion.....	29
Gleichung 14: Darstellung von Rhodium-tris-2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dion.....	30
Gleichung 15: Die Braggsche Gleichung.....	35
Gleichung 16: Lambert-Beersches Gesetz.....	57
Gleichung 17: Flußratenumrechnung $N_2 \rightarrow CO_2$	65
Gleichung 18: Flußratenumrechnung Gas \rightarrow Fluid.....	65
Gleichung 19: Meßfehler bei Flußratenschwankung.....	66
Tabelle 1: Vergleich phys. Größen in Gasen, überkrit. Fluiden und Flüssigkeiten bei Normalbedingungen.....	19
Tabelle 2: 1H -NMR-Signale von $Na[DPDC]$ in D_2O	31
Tabelle 3 Ergebnisse der Elementaranalyse der DPDC Chelate.....	32
Tabelle 4: Identifizierte Protonensignale der DPDC Chelatkomplexe.....	32
Tabelle 5 UV-Vis Spektrenauswertung der DPDC-Chelate.....	34
Tabelle 6: Die Frequenzen der stärksten IR-Absorptionen der DPDC Chelate.....	34
Tabelle 7: Gitterkonstanten des Palladium DPDC.....	36
Tabelle 8 Ergebnisse der Elementaranalyse der MTG Chelate.....	40
Tabelle 9 Protonensignale des reinen Methylthioglykolates.....	40
Tabelle 10 Identifizierte Protonensignale der MTG-Chelate.....	41
Tabelle 11 UV-Vis Spektrenauswertung der MTG-Chelate.....	41
Tabelle 12: Die Frequenzen der stärksten IR-Absorptionen der MTG Chelate.....	42
Tabelle 13: Ergebnisse der Elementaranalyse der THD Chelate.....	44
Tabelle 14: Identifizierte Protonensignale der THD-Chelate.....	45
Tabelle 15: UV-Vis Spektrenauswertung der THD-Chelate.....	45
Tabelle 16 Die Frequenzen der stärksten IR-Absorptionen der THD Chelate.....	46
Tabelle 17: Auswertung des FAB Massenspektrums für $Rh[thd]_3$	46
Tabelle 18: Gitterkonstanten des Palladium THD.....	49

10 Index

A

ANDREWS, THOMAS 3

B

BRAGG 35

C

Combes, A. 7

Cybotaxis 16

D

DEBYE 12, 14, 16

Delépine, M. 6

DEWAR, JAMES 4

Dipol ,elektrischer 14, 15, 16, 17, 18, 20

Dipolmoment 12, 14, 15, 18, 20

H

HANNAY, JAMES B. 3

HOGARTH, J. 3

K

KAMMERLINGH ONNES, HEIKE 4

L

LAMBERT BEER 67

Lewis-Basen 5

Lewis-Säuren 5

M

Morrow 16

O

ONSAGER, LARS 16, 17

P

Pearson, Konzept von 5

Polarität 13, 15, 20, 67

Q

Quadrupole, elektrische 15

Quadrupolmoment 15, 20

R

REICHARD 15

S

Solvatation 16

Solvathülle, anisotrope 16

Solvatochromie 57

Stewart 16

V

VAN DER WAALS, J.D. 3

11 Literatur

- [1] Andrews, T.: *Trans. Roy. Soc. (London)* **A159** 547 (1869)
- [2] Hannay, J. B.; Hogarth, J.: *Proc. Roy. Soc. (London)* **29** 324-326 (1879)
- [3] B. Wenclawiak, A. Otterbach, M. Krappe, J. *Chromatogr. A*, **799**, 265-273, (1998)
- [4] A. Otterbach, B. Wenclawiak, S. Schwab, U. Oestreich, *Tag. Bd. 2. Anwendertreffen SFE-SFC-XSE.* (1997).
- [5] K. Zosel, *Angew. Chem.* **90** 748-755 (1978)
- [6] B. Schulte, B.C. Richards, S.L. Cook, *J. of Alloys and Compounds*, **251**, 360-365, (1997)
- [7] M. Deléphine, *Bull. Soc. Chem.*, **4**, 652 (1908)
- [8] K. Gleu, R. Schwab, *Angew. Chem.*, **62**, 320 (1950)
- [9] D. Coucouvanis, *Prog. in Inorg. Chem.*, **11**, 233 (1970)
- [10] A. Hulanicki, *Talanta*, **14**, 1371 (1967)
- [11] Combes A., *Ann. Chim.* **12**, 199 (1887)
- [12] J. Sary, *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, New York (1964)
- [13] L. Plaggenborg, *Dissertation Siegen* (1992)
- [14] P.A. Cliffort, *J. Assoc. Off. Agr. Chem.* **21**, 695 (1938)
- [15] Rethmeier, *Universität Bremen*, pers. Mitteilungen
- [16] Dr. M. Paul, *Dyckerhoff AG*, pers. Mitteilungen
- [17] *Stat. Bundesamt Verkehr*
- [18] *Dipl. Ing. Matutt, Degussa-Hüls AG*, pers. Mitteilungen
- [19] *Dr. K. Zimmermann, Degussa-Huels AG*, pers. Mitteilungen
- [20] B. Wenclawiak, C. Rathmann, A. Teuber, *Fresenius J Anal Chem*, **344**, 497, (1992).
- [21] J. W. Hills, H. Hill, *J Chromatogr Sci*, **31**, 6. (1993).
- [22] M. Schantz, S. Miller, N. Chesler, *J Chromatogr*, **363**, 397 (1986).
- [23] V. Lopez-Avila, N. S. Dodiwala, *J Chromatogr Sci*, **28**, 468 (1990).
- [24] S. B. Hawthorne, D. J. Miller, M. S. Krieger, *Fresenius Z Anal Chem*, **330**, 211 (1988).
- [25] B. W. Wright, S. R. Frye, D. G. McMinn, R. D. Smith, *Anal Chem*, **59**, 640 (1987).
- [26] M. D. Burford, S. B. Hawthorne, D. J. Miller, *Anal Chem*, **65**, 1497 (1993).
- [27] T. Paschke, S. B. Hawthorne, D. J. Miller, B. Wenclawiak, *J Chromatogr*, **609**, 333 (1992).
- [28] Y. Yang, A. Gharaibeh, S. B. Hawthorne, D. J. Miller, *Anal Chem*, **67**, 641 (1995).
- [29] V. Lopez-Avila, N. S. Dodiwala, W. F. Beckert, *Environmental Protection Agency Project Summary* (1991).
- [30] D. R. Gere, C. R. Knipe, P. Castelli, J. Hedrick, L. G. R. Frank, H. Schulenberg-Schell, R. Doherty, L. Schuster, J. Orolin, H. B. Lee, *J Chromatogr Sci*, **31**, 246 (1993).
- [31] N. Alexandrou, J. Pawliszyn, *Anal Chem*, **61**, 2770 (1989).
- [32] F. I. Onuska, K. A. Terry, *J High Resol Chromatogr*, **14**, 829 (1991).
- [33] C. von Holst, H. Schlesing, C. Liese, *Chemosphere*, **25**, 1367 (1992).
- [34] M. Jakobsson, B. Sivik, P. A. Bergqvist, B. Strandberg, C. Rappe, *J Supercrit Fluids*, **7**, 197 (1994).
- [35] M. Jakobsson, B. Sivik, P. A. Bergqvist, B. Strandberg, M. Hjelt, C. Rappe, *J Supercrit Fluids*, **4**, 118 (1991).
- [36] J. M. Levy, L. Dolata, R. M. Ravey, E. Storzynsky, K. A. Holowczak, *J High Resol Chromatogr*, **16**, 368 (1993).
- [37] B. W. Wenclawiak, G. Maio, C. von Holst, R. Darskus, *Anal Chem*, **66**, 3581 (1994).
- [38] S. Sengupta, S. Gupta, K. M. Dooley, F. C. Knopf, *J Supercrit Fluids*, **7**, 201 (1994).
- [39] F. I. Onuska, K. A. Terry, *J High Resol Chromatogr*, **12**, 527 (1989).
- [40] M. Lohleit, R. Hillmann, K. Bächmann, *Fresenius J Anal Chem*, **339**, 470 (1991).
- [41] S. Bøwadt, B. Johansson, P. Fruekilde, M. Hansen, D. Zilli, J. deBoer, *J Chromatogr A*, **675**, 189 (1994).

- [42] D R Gere, Hewlett-Packard Application Note 228-282 (1994).
- [43] S Bøwadt, B Johansson, *Anal Chem*, **66**, 667 (1994).
- [44] S B Hawthorne, D J Miller, *J Chromatogr*, **541**, 185 (1991).
- [45] M L Kuitunen, K Hartonen, M L Riekkola, *J Microcol Sep*, **3**, 505 (1991).
- [46] R K Hess, C Erkey, A Akgerman, *J Supercrit Fluids*, **4**, 47 (1991).
- [47] M Ashraf-Khorassani, L T Taylor, P Zimmermann, *Anal Chem*, **62**, 1177 (1990).
- [48] J L Hedrick, L T Taylor, *J High Resol Chromatogr*, **15**, 151 (1992).
- [49] B W Wenclawiak, M Krah, *Fresenius J Anal Chem*, **351**, 134 (1995).
- [50] Y Lin, R D Brauer, K E Laintz, C M Wai, *Anal Chem*, **65**, 2549 (1993).
- [51] K E Laintz, C M Wai, C R Yonker, R D Smith, *Anal Chem*, **64**, 2875 (1992).
- [52] E G vanderVelde, M Dietvorst, C P Swart, M R Ramlal, P R Kootstra, *J Chromatogr A*, **683**, 167 (1994).
- [53] M E P McNally, J R Wheeler, *J Chromatogr*, **447**, 53 (1988).
- [54] U Binninger, *CLB Chemie in Labor und Biotechnik*, **43**, 368 (1992).
- [55] M Gartner, C Pennerstorfer, R Braun, G Filek, V Seidel, W Lindner, W Brodacz, G Puchwein, B Slavica, R Soniassy, *Tagung Wien* (1994).
- [56] V Janda, G Steenbeke, P Sandra, *J Chromatogr*, **479**, 200 (1989).
- [57] S Wang, S Elshani, C M Wai, *Anal Chem*, **67**, 919 (1995).
- [58] A Amman. *Diplomarbeit Siegen, Idaho* (1998).
- [59] F Bickmann, B Wenclawiak, *Fres. Z. Anal. Chem.*, **320**, 261-264 (1985).
- [60] KE Laintz, CM Wai, CR Yonker, RD Smith, *J. Supercrit. Fluids*, **4**, 194 (1991).
- [61] B Wenclawiak, F Bickmann, *Fres. Z. Anal. Chem.*, **319**, 305 (1984).
- [62] S B Hawthorne, D J Miller, *Anal Chem*, **59**, 1705 (1987).
- [63] S B Hawthorne, D J Miller, *J Langenfeld, J Chromatogr Sci*, **28**, 2 (1990).
- [64] S B Hawthorne, *J Langenfeld, D J Miller, M D Burford*, **64**, 1614 (1992).
- [65] E Sauvage, J Rocca, G Toussaint, *J High Resol Chromatogr*, **16**, 234 (1993).
- [66] L J M Bohnenn, *Aerosol Report*, **18**, 70 (1979).
- [67] J J Daly, E J Osterman, *Chemical Times & Trends*, **5**, 38 (1982).
- [68] L Caprino, G Togna, *European Journal of Toxicology and Environmental Hygiene*, **8**, 287 (1975).
- [69] C J M Collins, L A Cobb, D Purser, *Toxicology*, **11**, 65 (1978).
- [70] P G J Reuzel, J P Bryntjes, R B Beems, *Aerosol Report*, **20**, 23 (1981).
- [71] J J Daly, G L Kennedy, *Chemical Times & Trends*, **10**, 54 (1987).
- [72] T M Fahmy, M E Paulatis, D M Johnson, M E McNally, *Anal Chem*, **65**, 1462 (1993).
- [73] P L DelValle, J O Nelson, *Arch Environ Contam Toxicol*, **27**, 375 (1994).
- [74] R M Smith, M D Burford, *J Chromatogr*, **600**, 175 (1992).
- [75] B J Murphy, B E Richter, *J Microcol Sep*, **3**, 59 (1991).
- [76] G V Raghuram-Rao, P Srinivas, S V G K Sastry, M Mukhopadhyay, *J Supercrit Fluids*, **5**, 19 (1992).
- [77] E Stahl, K Quirin, D Gerard, *Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination*; Springer: Heidelberg, (1987).
- [78] P Hubert, O G Vitzthum, *Angew Chem*, **90**, 756 (1978).
- [79] BW Wenclawiak, M Flemming, *HRC*, **17**, 343 (1994).
- [80] L Plaggenborg, WD Buchannon, BW Wenclawiak, JB Westmore, *Fresenius J Anal Chem*, **348**, 639 (1994).
- [81] B Wenclawiak, MA Briese, *GIT-Labormedizin*, **11**, 468 (1992).
- [82] W Mickler, E Uhlemann, R Herzsuh, B Wenclawiak, L Plaggenborg, *Separation Science and Technology*, **27**, 1171 (1992).
- [83] B Wenclawiak, R M Barkley, R E Sievers, Ed. P. Longevialle, *Heyden & Sons S.* 1060-1061, (1989).
- [84] B Wenclawiak, *Org. Mass. Spectrom.*, **24**, 235 (1989).

- [85] B Wenclawiak, A A Pinkerton, N J Terrill, *Inorganica Chimica Acta*, **149**, 213 (1988).
- [86] B Wenclawiak, A Eicke, W Sichtermann, A Benninghoven, *Fres. Z. Anal. Chem.*, **329**, 447 (1987).
- [87] B Wenclawiak, M Flemming, *Fres. Z. Anal. Chem.*, **326**, 551 (1987).
- [88] B Wenclawiak, Kleiböhmer W, angefordertes Manuskript in A. M. Krstulovic (Herausgeber), *Handbook of Chromatography: Nucleic Acids and Related Compounds*, Volume 1, Part B, CRC Press, Boca Raton, p. 175-179, 1987.
- [89] B Wenclawiak, R M Barkley, E J Williams, R E Sievers, *J. Chromatogr.*, **349**, 469 (1985).
- [90] W Kleiböhmer, B Wenclawiak, B Krebs, *Rev. Port. Quim.*, **27**, 373 (1985).
- [91] B Wenclawiak, P Schultze, V Uebis, *Microchimica Acta II*, 251 (1984).
- [92] B Wenclawiak, F Bickmann, *Bunseki Kagaku*, **33**, E67-72 (1984).
- [93] B Wenclawiak, R E Sievers, *Fres. Z. Anal. Chem.*, **314**, 682 (1983).
- [94] B Wenclawiak, *Fres. Z. Anal. Chem.*, **310**, 144 (1982).
- [95] B Wenclawiak, *Fres. Z. Anal. Chem.*, **308**, 120 (1981).
- [96] T. Hees, Dissertation, Siegen (1998)
- [97] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verl. S.590 ff, (1988)
- [98] C. Reichard, *Angew. Chemie* **77**, 30-40 (1965)
- [99] G. W. Stewart, R. M. Morrow, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **13**, 222-223, (1927)
- [100] H. Block, S. M. Walker *Chem. Phys. Lett.* **19**, 363-364, (1973)
- [101] R. L. Fulton, *J. Chem. Phys.* **62**, 3676-3682, (1975)
- [102] A. H. Reddoch, S. Konishi, *J. Chem. Phys.* **70**, 2121-2130 (1979)
- [103] D. A. Skoog, J. J. Leary *Instrum. Analytik*; Springer Verlag, Berlin, 436, (1996)
- [104] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, 1. Aufl. (1988)
- [105] J. C. Giddings, M. N. Myers, L. McLaren, R. A. Keller, *Science* **162**, 67-73, (1958)
- [106] J. C. Giddings, M. N. Myers, J. W King, *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 276-283, (1969)
- [107] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, (1950)
- [108] A. Uhlin, S. Åkerström, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 393, (1971)
- [109] M. L. Daly, MS-Thesis, National University of Ireland, Cork, (1992)
- [110] C. G. Sceney, R.J.Magee, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **10**, 323, (1974)
- [111] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlag, 1. Aufl. S567 (1988)
- [112] M. Maiwald, Dissertation Bochum (1997)
- [113] D J Miller, S B Hawthorne, *Anal. Chem.*, **70**, 1618-1621 (1998)
- [114] T Görner, J Dellacherie, Perrut, M J *Chromatogr* **514**, 309 (1990)

12 Anhang

Tabelle A1: Löslichkeit des Palladium DPDC gegen red. Dichte

Löslichkeit des Palladium DPDC			
	50°C	60°C	70°C
red Dichten	Löslichkeit / mol l ⁻¹		
1,10019227			2,9734E-06
1,30100406		4,7453E-06	
1,41636402			1,5514E-05
1,50181585	6,6102E-06		
1,55522324		1,085E-05	
1,58085879			1,8004E-05
1,68767357		1,3148E-05	
1,69151891			1,8385E-05
1,69408246	8,7686E-06		
1,77269814		1,3489E-05	
1,77996155			2,0304E-05
1,79448836	9,0383E-06		
1,83230079			2,1936E-05
1,83764153		1,4938E-05	
1,85387738	9,7053E-06		
1,89425336		1,654E-05	
1,89532151	9,7144E-06		
1,95620594	9,8593E-06		

Tabelle A2: Löslichkeit des Rhodium DPDC gegen red. Dichte

Löslichkeit des Rhodium DPDC			
	50°C	60°C	70°C
red Dichten	Löslichkeit / mol l ⁻¹		
1,10019227			2,0855E-05
1,30100406		4,1118E-05	
1,41636402			0,00012271
1,50181585	6,4448E-05		
1,55522324		7,2182E-05	
1,58085879			0,00020849
1,68767357		0,00013352	
1,69151891			0,00028414
1,69408246	9,2633E-05		
1,77269814		0,00021852	
1,77996155			0,00033988
1,79448836	0,00013786		
1,83230079			0,00038152
1,83764153		0,00028878	
1,85387738	0,00016842		
1,89425336		0,00033631	
1,89532151	0,00021737		
1,95620594	0,00024373		

Tabelle A3: Löslichkeit des Blei DPDC gegen red. Dichte

Löslichkeit des Blei DPDC			
	50°C	60°C	70°C
red Dichten	Löslichkeit / mol l ⁻¹		
1,10019227			6,1871E-05
1,30100406		0,00009	
1,41636402			0,00022833
1,50181585	0,00013976		
1,55522324		0,00020038	
1,58085879			0,00046554
1,68767357		0,00034721	
1,69151891			0,0006515
1,69408246	0,000258		
1,77269814		0,00049302	
1,77996155			0,00092909
1,79448836	0,00034074		
1,83230079			0,00139212
1,83764153		0,000684	
1,85387738	0,000448		
1,89425336		0,00075507	
1,89532151	0,00058461		
1,95620594	0,00067521		

Tabelle A4: Löslichkeit des Palladium DPDC gegen den Druck

Druck / bar	Mol Palladium DPDC / l CO ₂		
	50°C	60°C	70°C
150	6,6102E-06	4,7453E-06	2,9734E-06
200	8,7686E-06	1,085E-05	1,5514E-05
250	9,0383E-06	1,3148E-05	1,8004E-05
300	9,7053E-06	1,3489E-05	1,8385E-05
350	9,7144E-06	1,4938E-05	2,0304E-05
400	9,8593E-06	1,654E-05	2,1936E-05

Tabelle A5: Löslichkeit des Rhodium DPDC gegen den Druck

Druck / bar	Mol Rhodium DPDC / l CO ₂		
	50°C	60°C	70°C
150	6,4448E-05	4,1118E-05	2,0855E-05
200	9,2633E-05	7,2182E-05	0,00012271
250	0,00013786	0,00013352	0,00020849
300	0,00016842	0,00021852	0,00028414
350	0,00021737	0,00028878	0,00033988
400	0,00024373	0,00033631	0,00038152

Tabelle A6: Löslichkeit des Blei DPDC gegen den Druck

Druck / bar	Mol Blei DPDC / l CO ₂		
	50°C	60°C	70°C
150	0,00013976	5,0069E-05	6,1871E-05
200	0,00032	0,00020038	0,00022833
250	0,00034074	0,00034721	0,00046554
300	0,000448	0,00049302	0,0006515
350	0,00058461	0,00071114	0,00092909
400	0,00067521	0,00075507	0,00139212

Tabelle A7: Löslichkeit des Palladium THD gegen red. Dichte

Löslichkeit des Palladium THD			
	50°C	60°C	70°C
red Dichten	Löslichkeit / mol l ⁻¹		
1,10019227			0,00222975
1,30100406		0,00341494	
1,41636402			0,00885209
1,50181585	0,00407199		
1,55522324		0,00858097	
1,58085879			0,01420405
1,68767357		0,01181245	
1,69151891			0,01724607
1,69408246	0,00761432		
1,77269814		0,0144169	
1,77996155			0,01857397
1,79448836	0,01011646		
1,83230079			0,01967951
1,83764153		0,01686727	
1,85387738	0,01362207		
1,89425336		0,01811045	
1,89532151	0,01617373		
1,95620594	0,01705449		

Tabelle A8: Löslichkeit des Rhodium THD gegen red. Dichte

Löslichkeit des Rhodium THD			
	50°C	60°C	70°C
red Dichten	Löslichkeit / mol l ⁻¹		
1,10019227			0,00012024
1,30100406		0,00013102	
1,41636402			0,00021869
1,50181585	0,000143717		
1,55522324		0,00017174	
1,58085879			0,00030276
1,68767357		0,00021917	
1,69151891			0,00035163
1,69408246	0,000158089		
1,77269814		0,0002757	
1,77996155			0,000366
1,79448836	0,000176757		
1,83230079			0,00037726
1,83764153		0,00029103	
1,85387738	0,000190665		
1,89425336		0,00030276	
1,89532151	0,000210786		
1,95620594	0,000222283		

Tabelle A9: Löslichkeit des Palladium THD gegen den Druck

	Mol Palladium THD / l CO ₂		
Druck / bar	50°C	60°C	70°C
150	0,004071988	0,00341494	0,00222975
200	0,007614322	0,00858097	0,00885209
250	0,010116455	0,01181245	0,01420405
300	0,01362207	0,0144169	0,01724607
350	0,016173729	0,01686727	0,01857397
400	0,017054492	0,01811045	0,01967951

Tabelle A10: Löslichkeit des Rhodium THD gegen den Druck

Druck / bar	Mol Rhodium THD / l CO ₂		
	50°C	60°C	70°C
150	0,000143717	0,00013102	0,00012024
200	0,000158089	0,00017174	0,00021869
250	0,000176757	0,00021917	0,00030276
300	0,000190665	0,0002757	0,00035163
350	0,000210786	0,00029103	0,000366
400	0,000222283	0,00030276	0,00037726

Tabelle A11: Löslichkeit des Palladium MTG gegen red. Dichte

	Löslichkeit des Palladium MTG		
	50°C	60°C	70°C
red Dichten	Löslichkeit / mol l ⁻¹		
1,10019227			4,9176E-05
1,30100406		5,4617E-05	
1,41636402			9,0609E-05
1,50181585	6,3719E-05		
1,55522324		8,1402E-05	
1,58085879			0,00011059
1,68767357		9,6469E-05	
1,69151891			0,00012346
1,69408246	7,4182E-05		
1,77269814		0,00010902	
1,77996155			0,00012995
1,79448836	8,1402E-05		
1,83230079			0,0001357
1,83764153		0,00011509	
1,85387738	8,6319E-05		
1,89425336		0,00011583	
1,89532151	9,0295E-05		
1,95620594	9,333E-05		

Tabelle A12: Löslichkeit des Rhodium MTG gegen red. Dichte

	Löslichkeit des Rhodium MTG		
	50°C	60°C	70°C
red Dichten	Löslichkeit / mol l ⁻¹		
1,10019227			3,5574E-05
1,30100406		5,0222E-05	
1,41636402			0,00015067
1,50181585	6,9056E-05		
1,55522324		0,00012765	
1,58085879			0,00020194
1,68767357		0,00015276	
1,69151891			0,00023019
1,69408246	0,00010601		
1,77269814		0,0001695	
1,77996155			0,00024902
1,79448836	0,00012028		
1,83230079			0,00027518
1,83764153		0,0001967	
1,85387738	0,00013602		
1,89425336		0,00020926	
1,89532151	0,00014439		
1,95620594	0,00015276		

Tabelle A13: Löslichkeit des Palladium MTG gegen den Druck

Druck / bar	Mol Palladium MTG / l CO ₂		
	50°C	60°C	70°C
150	6,37194E-05	5,4617E-05	4,9176E-05
200	7,41824E-05	8,1402E-05	9,0609E-05
250	8,14019E-05	9,6469E-05	0,00011059
300	8,63194E-05	0,00010902	0,00012346
350	9,02954E-05	0,00011509	0,00012995
400	9,33296E-05	0,00011583	0,0001357

Tabelle A13: Löslichkeit des Rhodium MTG gegen den Druck

Druck / bar	Mol Rhodium MTG / l CO ₂		
	50°C	60°C	70°C
150	6,9056E-05	5,0222E-05	3,5574E-05
200	0,00010601	0,00012765	0,00015067
250	0,00012028	0,00015276	0,00020194
300	0,00013602	0,0001695	0,00023019
350	0,00014439	0,0001967	0,00024902
400	0,00015276	0,00020926	0,00027518

Abbildung A1: IR-Spektrum des Palladium THD

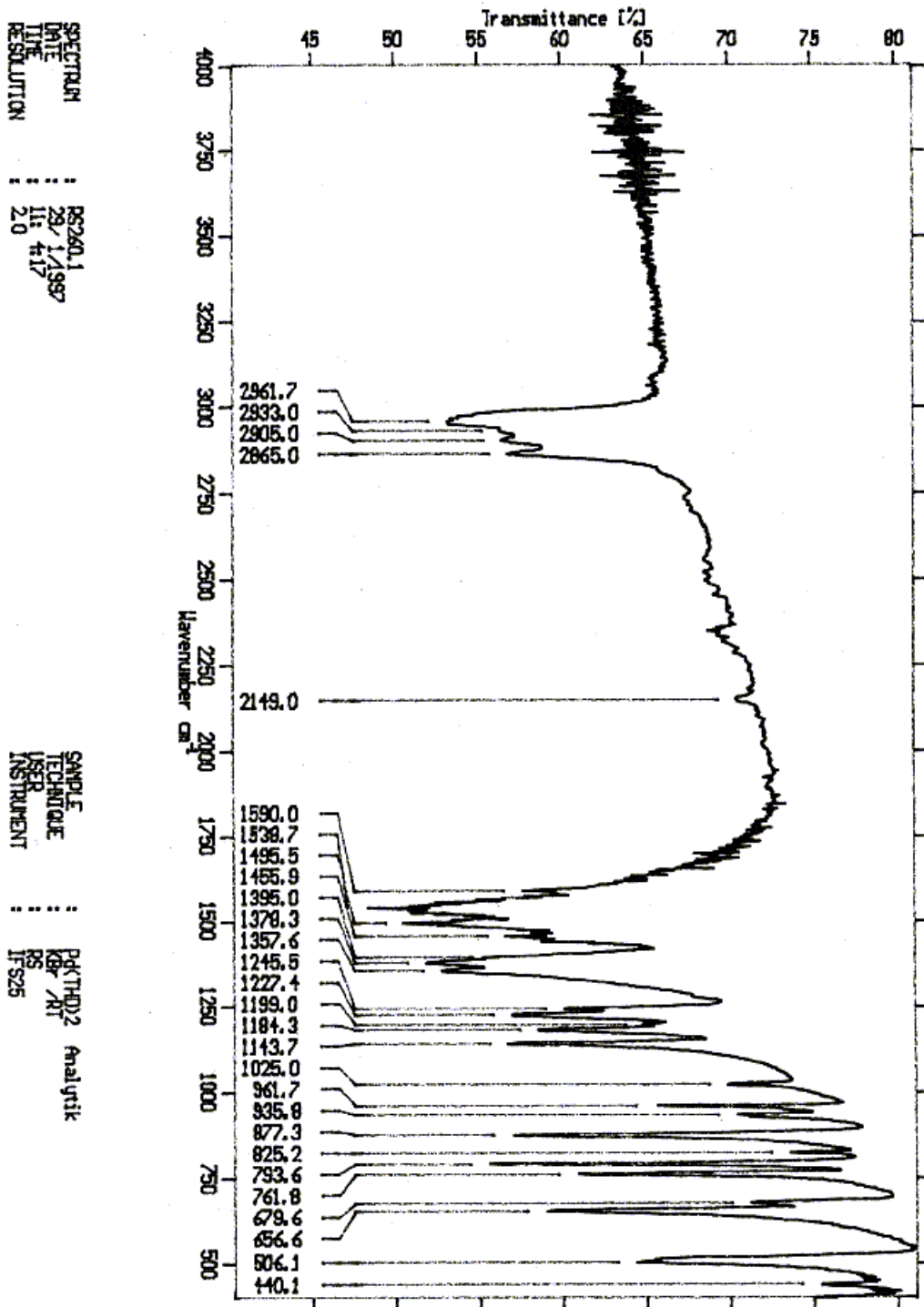


Abbildung A2: IR-Spektrum des Rhodium MTG

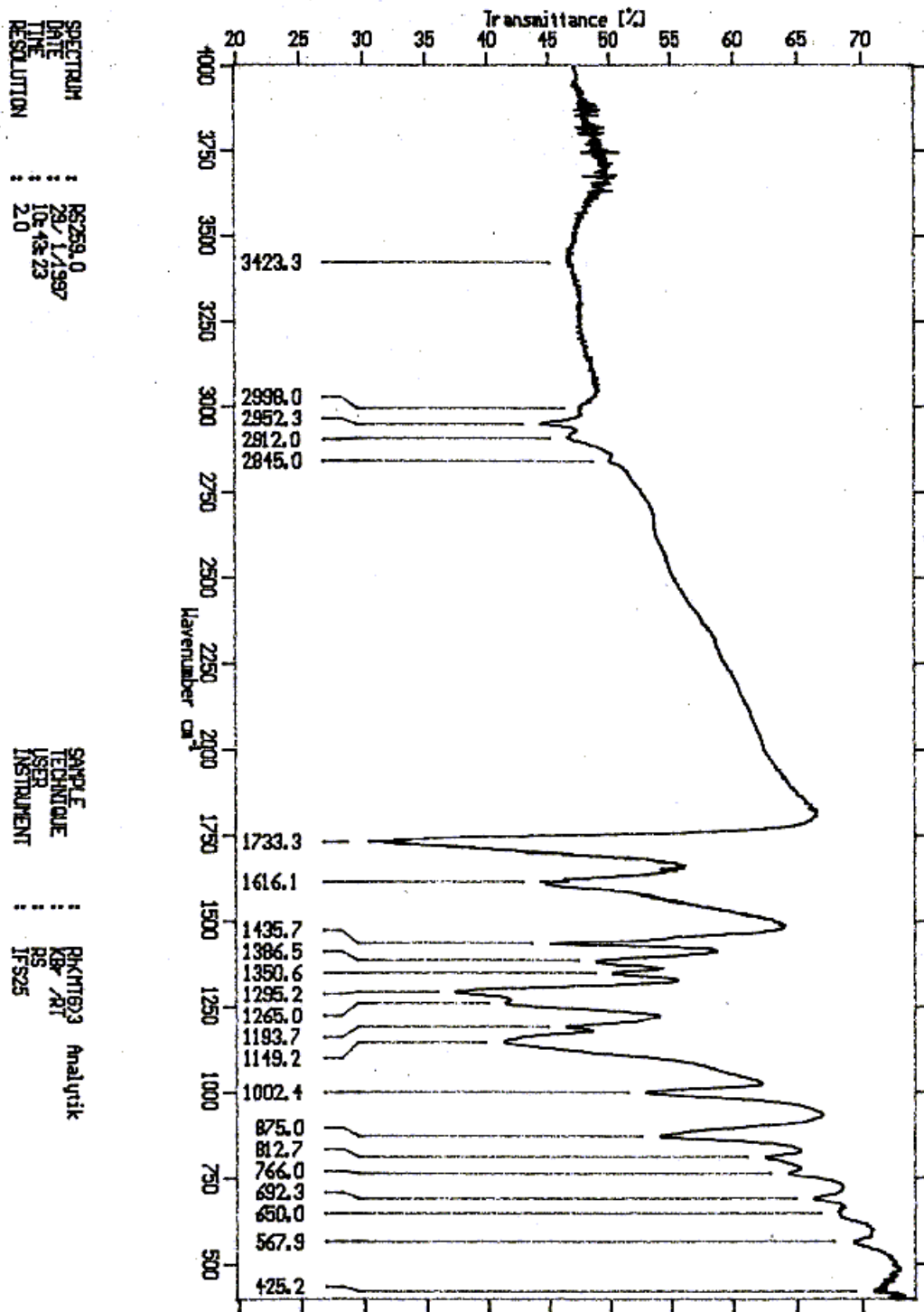


Abbildung A3: IR-Spektrum des Palladium MTG

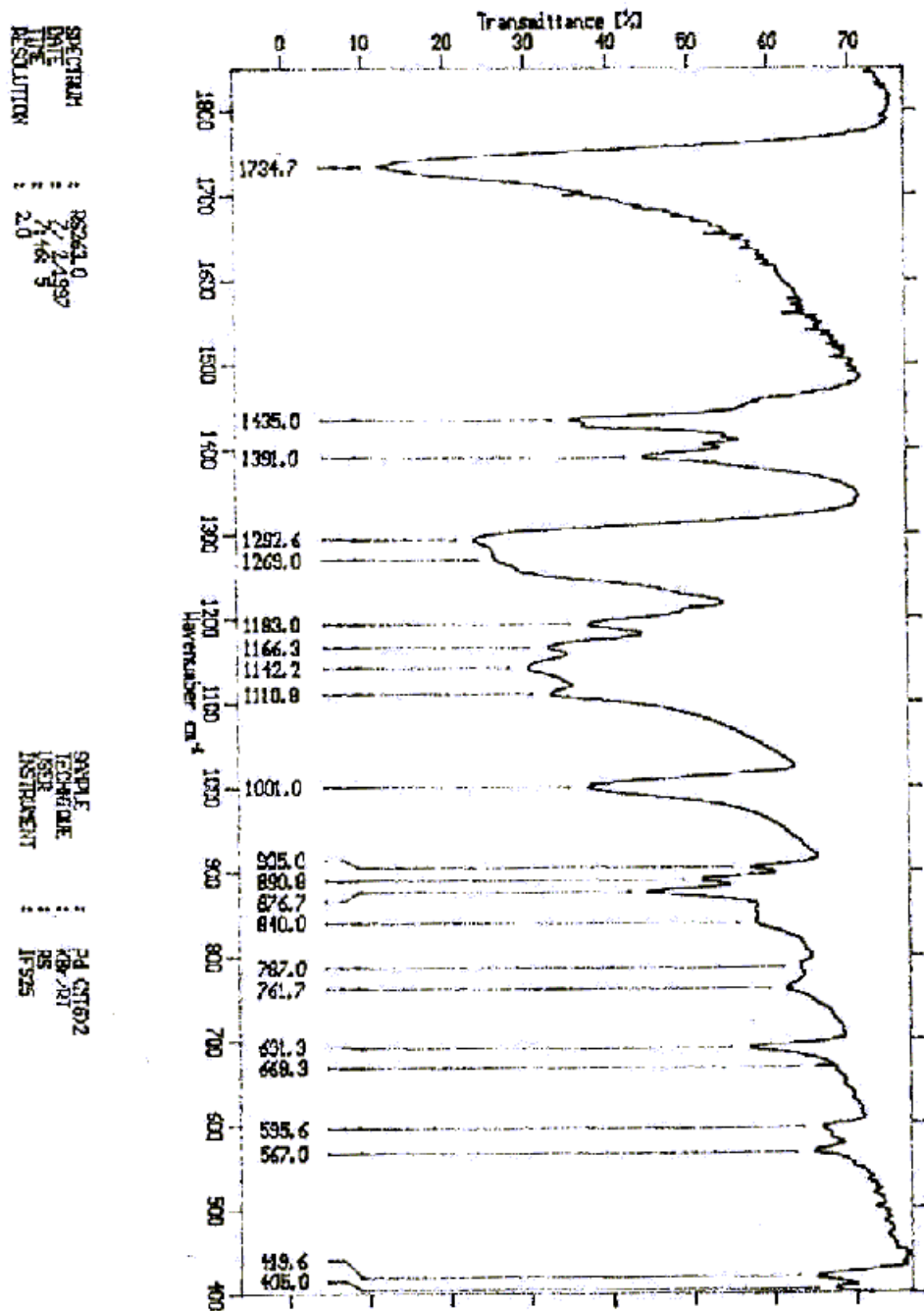


Abbildung A4: NMR-Spektrum des reinen THD

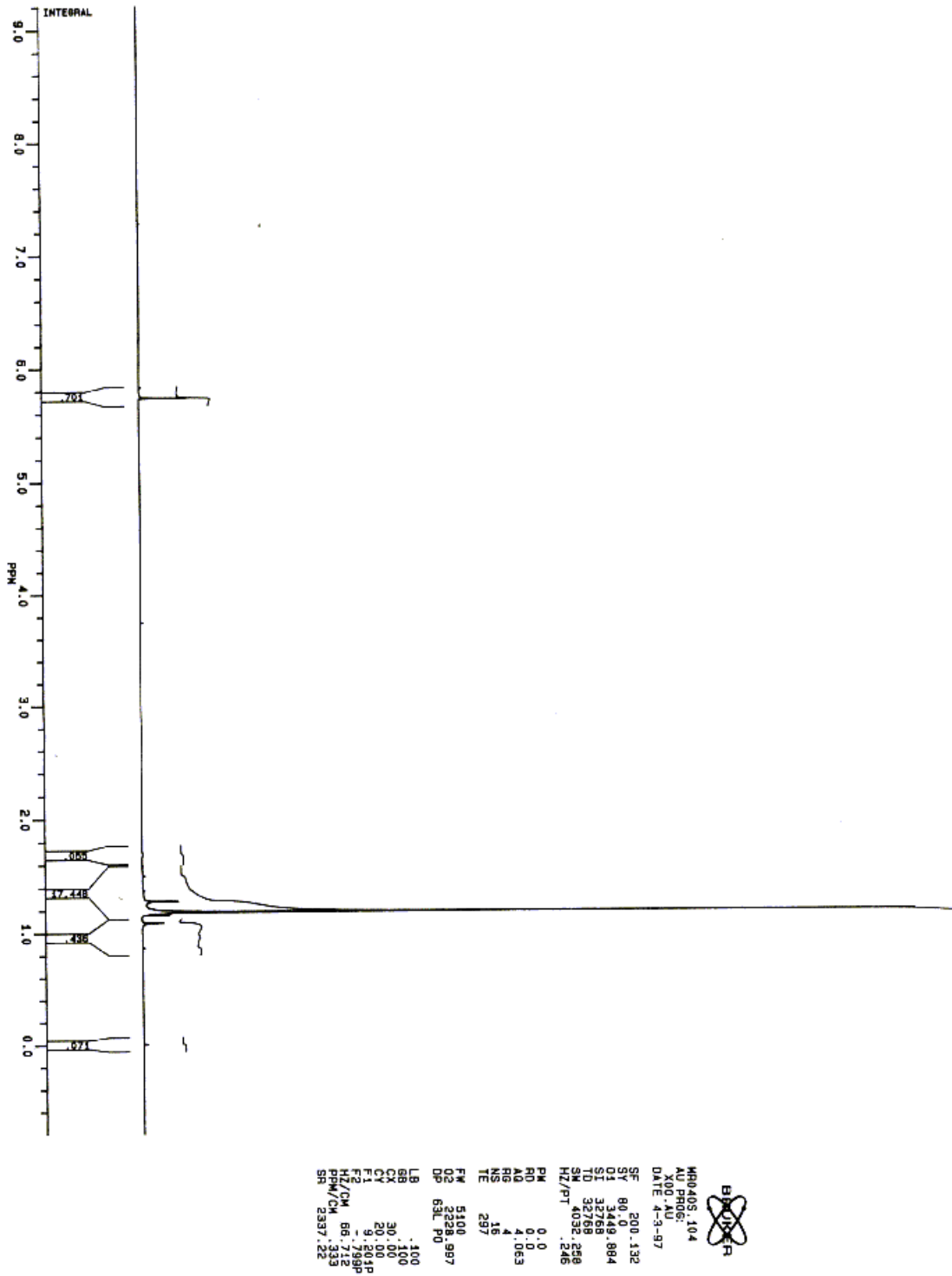


Abbildung A5: NMR-Spektrum des Palladium THD

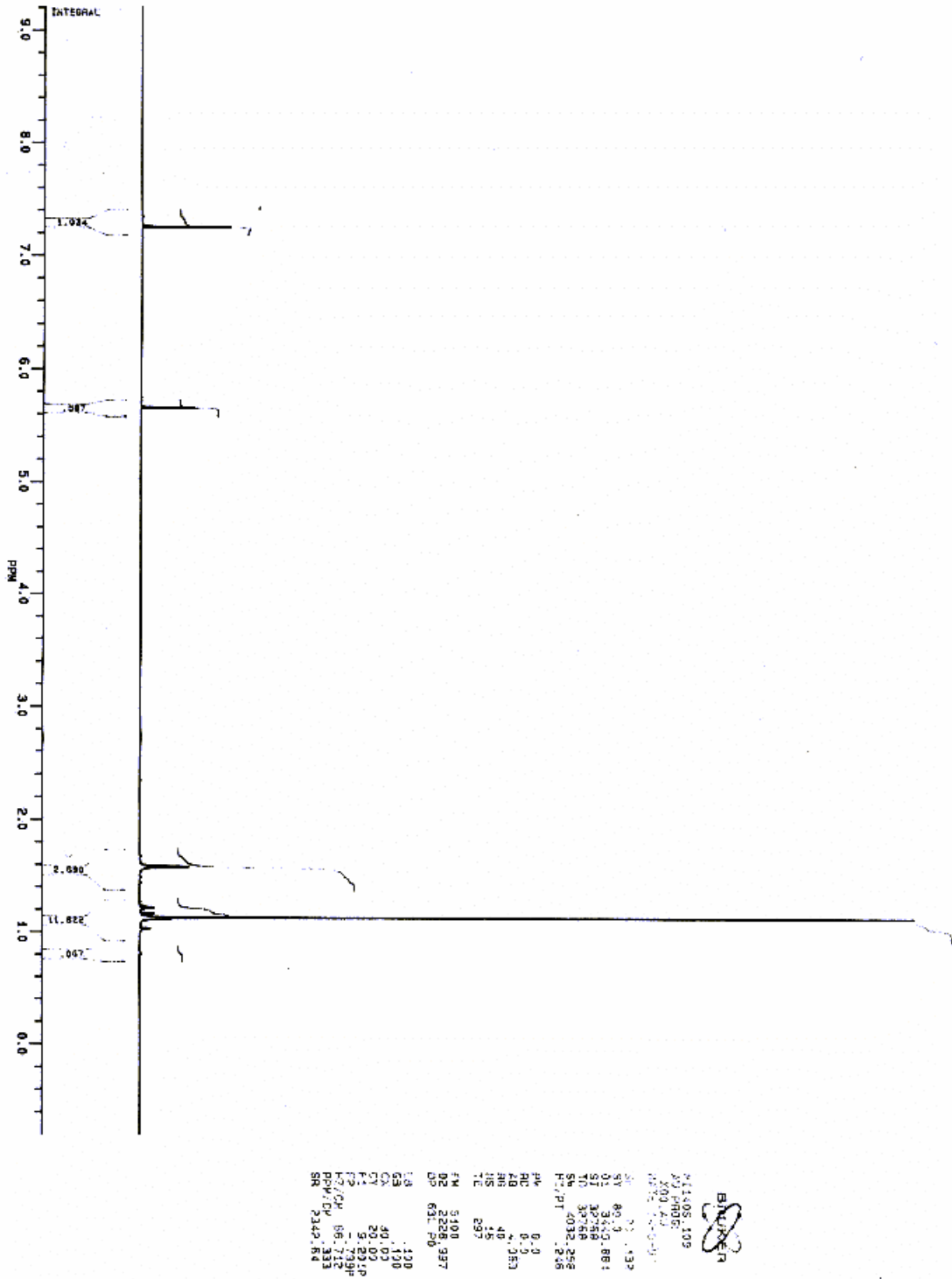


Abbildung A6: NMR-Spektrum des Palladium MTG

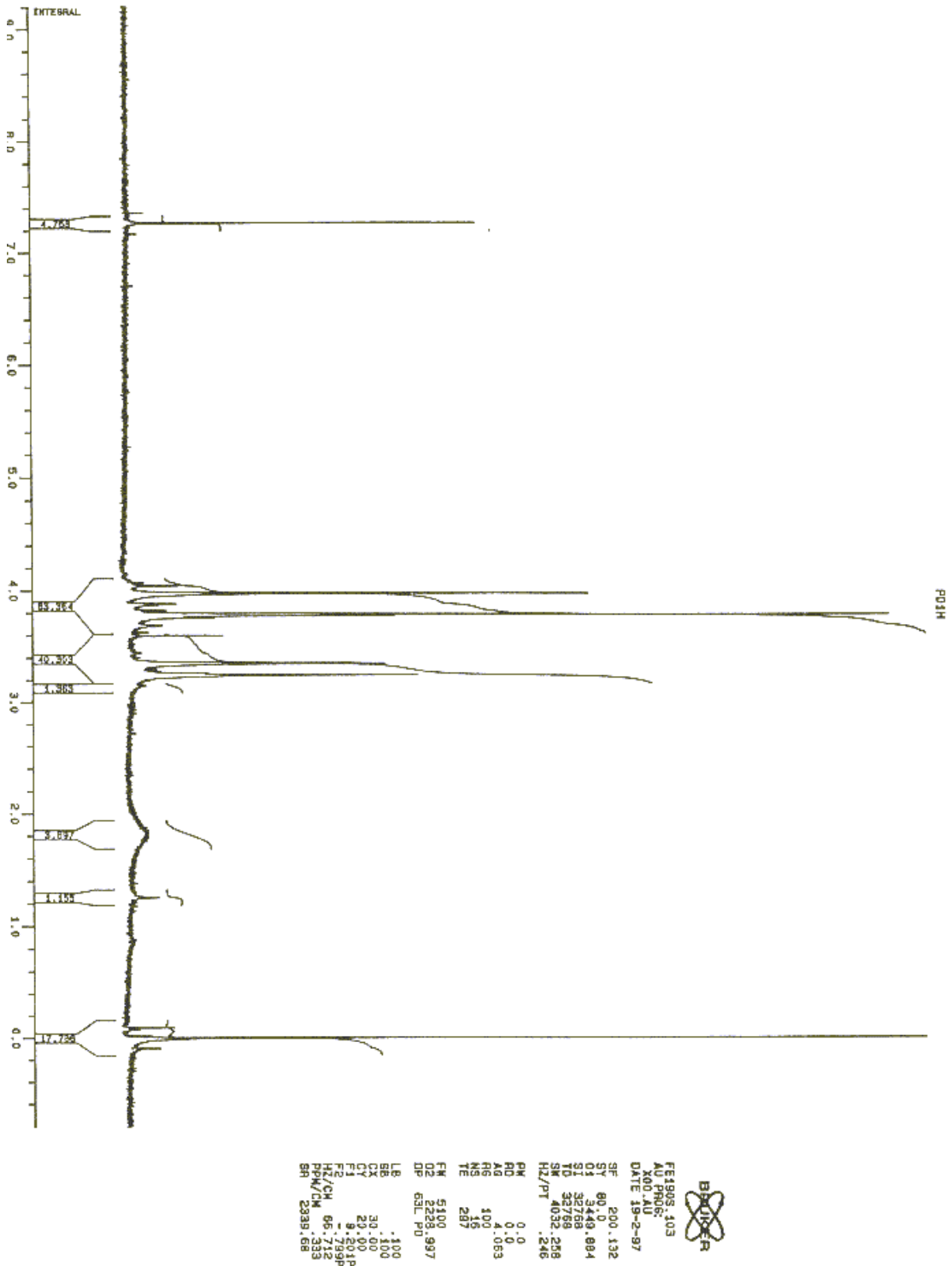


Abbildung A7: NMR-Spektrum des reinen MTG

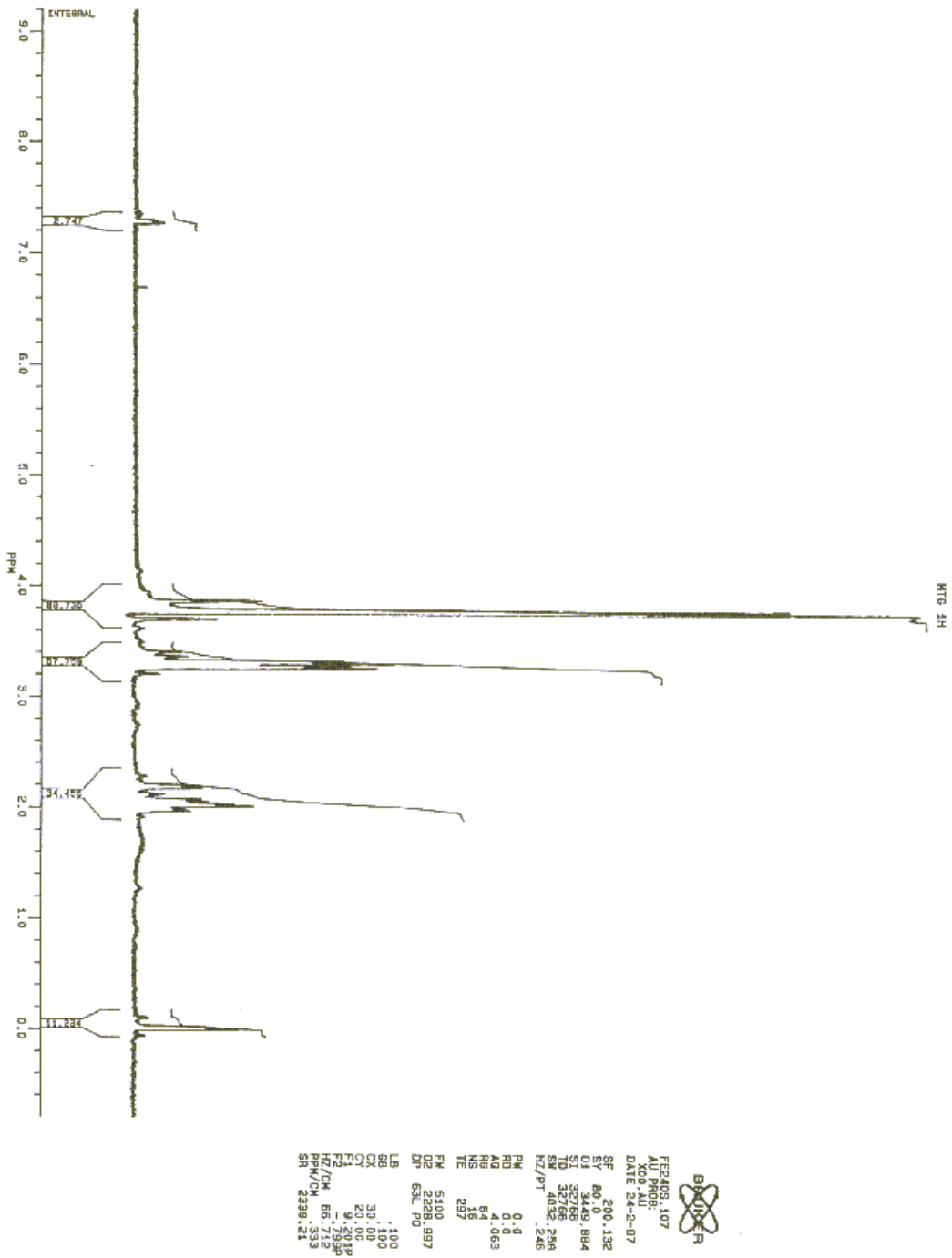


Abbildung A8: FAB Massenspektrum des Rhodium THD

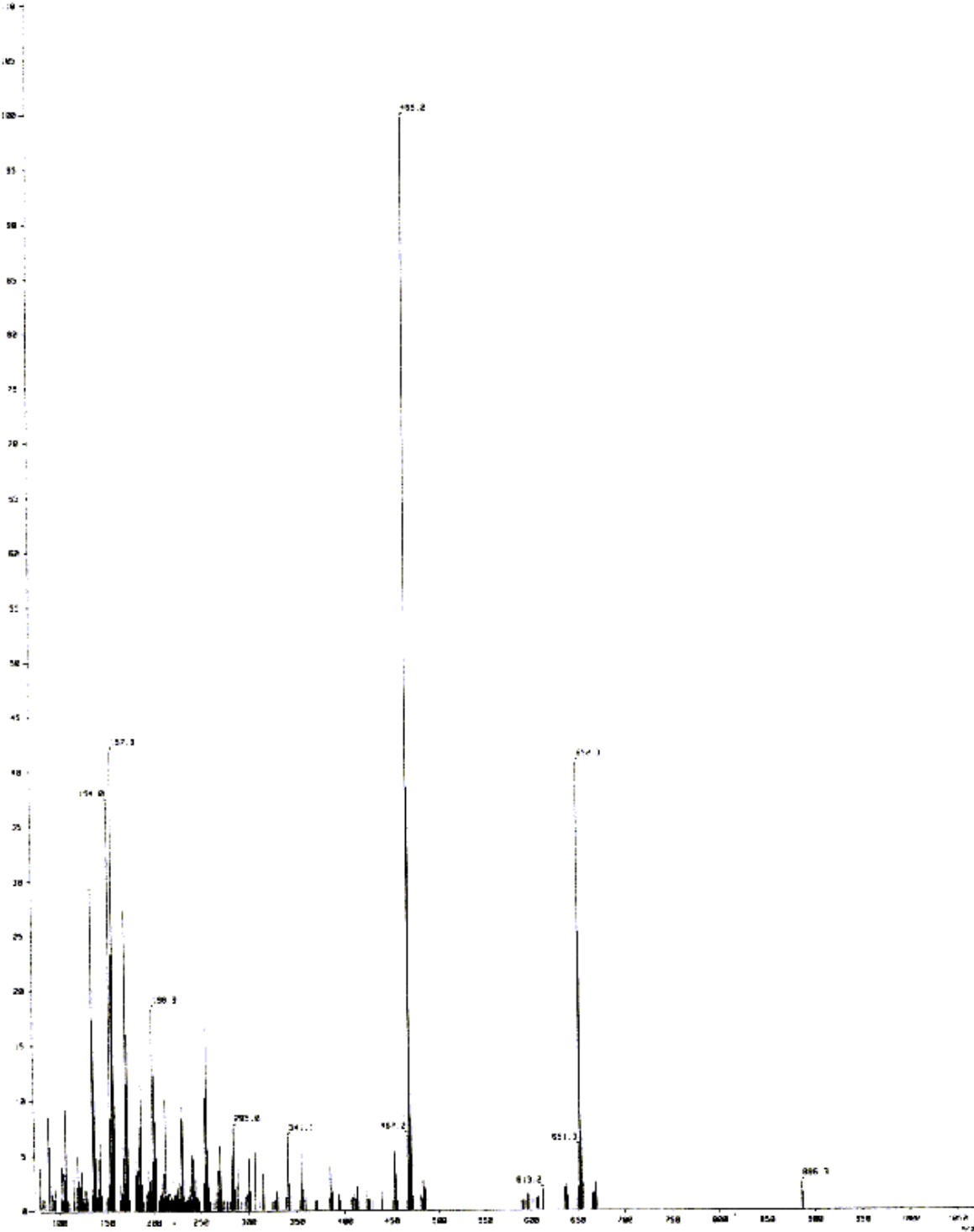
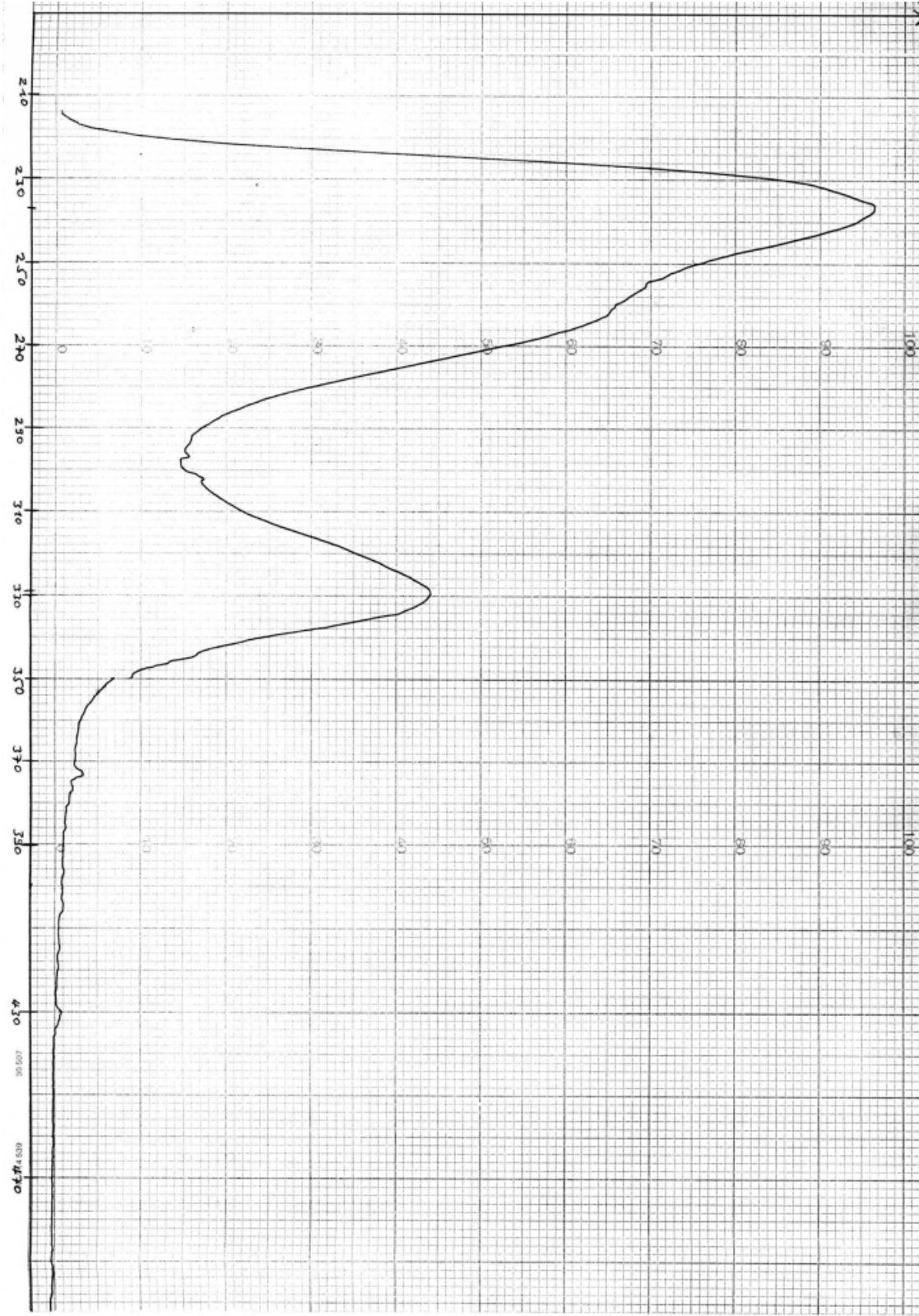


Abbildung A9: UV-Spektrum des Palladium THD



Results from Lattice Constants Refinement done at 30-Mar-99
13:55

Peak file : d:\service\wolf\pdthd2.pks

File title : PDTHD2

Wavelength : 1.540600

Spacegroup : P 21/n

Number of accepted peaks : 105 Number of indexed peaks : 0

2Theta window : .028

2Theta zeropoint : fixed at .040

Initial cell parameters :

A : 9.8570 Alpha : 90.000
B : 12.0200 Beta : 110.180
C : 11.2530 Gamma : 90.000

Volume = 1251.42

Number of single indexed lines before refinement : 68

Refined cell parameters :

A : 9.8565 (.0006) Alpha : 90.000 (.000)
B : 12.0197 (.0008) Beta : 110.179 (.005)
C : 11.2539 (.0007) Gamma : 90.000 (.000)

Volume = 1251.44 (.10)

Number of single indexed lines after refinement : 69

Number of unindexed lines : 0

Final 2Theta window : .028

N	2Th(obs)	H	K	L	2Th(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	10.307	-1	0	1	10.303	.0046	24.8	8.5755	8.5793
2	11.142	0	1	1	11.142	-.0003	71.8	7.9348	7.9345
3	12.055	1	1	0	12.062	-.0072	98.1	7.3357	7.3313
4	12.662	-1	1	1	12.667	-.0047	8.9	6.9856	6.9830
5	14.728	0	2	0	14.728	-.0001	43.9	6.0099	6.0098
		1	0	1	14.733	-.0050			6.0078
6	16.782	0	0	2	16.773	.0091	5.1	5.2787	5.2816
7	16.964	0	2	1	16.960	.0036	8.4	5.2225	5.2236
8	17.803	-1	1	2	17.799	.0039	12.4	4.9781	4.9792
9	18.020	-1	2	1	18.007	.0132	2.4	4.9187	4.9223
10	19.531	-2	1	1	19.534	-.0026	13.3	4.5414	4.5408
11	20.709	-2	0	2	20.690	.0193	19.0	4.2857	4.2896
12	20.891	1	2	1	20.890	.0008	100.0	4.2487	4.2489

13	21.971	-1	2	2	21.953	.0186	3.0	4.0422	4.0456
		-2	1	2	21.983	-.0117			4.0401
14	22.399	0	2	2	22.392	.0074	13.1	3.9660	3.9673
15	23.279	1	1	2	23.274	.0047	6.4	3.8180	3.8188
16	23.733	-1	0	3	23.716	.0164	24.7	3.7461	3.7486
		0	3	1	23.732	.0005			3.7461
17	24.256	2	2	0	24.261	-.0050	19.5	3.6664	3.6657
18	24.640	2	1	1	24.642	-.0011	21.7	3.6101	3.6099
19	25.491	-2	2	2	25.491	-.0005	8.4	3.4916	3.4915
20	26.362	0	1	3	26.354	.0074	3.7	3.3781	3.3791
21	26.722	1	3	1	26.723	-.0004	5.2	3.3334	3.3333
22	27.028	-2	1	3	27.017	.0111	3.7	3.2963	3.2977
23	27.162	-3	0	1	27.163	-.0014	4.3	3.2804	3.2803
24	27.575	-1	3	2	27.573	.0016	4.1	3.2322	3.2324
25	27.839	2	2	1	27.836	.0031	8.3	3.2022	3.2025
26	28.037	-1	2	3	28.031	.0054	7.4	3.1800	3.1806
27	28.755	-2	3	1	28.749	.0053	4.8	3.1022	3.1028
28	28.983	-3	1	2	28.988	-.0051	1.0	3.0783	3.0778
29	29.458	2	3	0	29.470	-.0118	1.1	3.0297	3.0285
30	29.716	0	4	0	29.707	.0093	4.1	3.0040	3.0049
		2	0	2	29.717	-.0007			3.0039
31	29.890	3	1	0	29.888	.0021	3.5	2.9869	2.9871
32	30.094	1	0	3	30.085	.0090	1.9	2.9671	2.9680
33	31.030	1	1	3	31.011	.0186	4.3	2.8798	2.8814
		-3	2	1	31.035	-.0051			2.8793
34	31.261	-3	0	3	31.252	.0091	1.9	2.8590	2.8598
		1	4	0	31.273	-.0113			2.8579
35	31.479	1	3	2	31.470	.0085	18.3	2.8397	2.8404
36	31.776	-3	2	2	31.780	-.0038	.7	2.8138	2.8135
37	32.522	2	3	1	32.518	.0039	7.7	2.7509	2.7513
38	32.731	-2	0	4	32.713	.0180	8.2	2.7339	2.7353
		-1	1	4	32.726	.0043			2.7342
39	33.312	1	4	1	33.312	.0006	12.3	2.6875	2.6875
		2	2	2	33.319	-.0062			2.6870
40	33.652	1	2	3	33.651	.0006	3.7	2.6611	2.6612
41	33.911	0	0	4	33.919	-.0076	2.3	2.6414	2.6408
42	34.314	0	4	2	34.307	.0075	7.1	2.6112	2.6118
43	34.403	-2	3	3	34.395	.0075	4.0	2.6047	2.6053
44	34.717	-3	2	3	34.711	.0060	2.3	2.5819	2.5823
45	35.594	2	4	0	35.599	-.0048	1.6	2.5202	2.5199
46	36.038	-2	2	4	36.047	-.0091	4.0	2.4902	2.4896
47	36.240	3	2	1	36.236	.0044	3.3	2.4768	2.4770
48	36.469	-2	4	2	36.478	-.0096	1.2	2.4618	2.4611
49	37.135	-3	1	4	37.121	.0138	7.3	2.4191	2.4200
		0	2	4	37.158	-.0231			2.4177
50	37.531	-4	1	1	37.550	-.0190	1.1	2.3945	2.3933
51	37.787	2	1	3	37.783	.0042	1.8	2.3789	2.3791
52	38.370	-1	4	3	38.361	.0093	6.7	2.3441	2.3446
		0	5	1	38.371	-.0010			2.3440
53	38.665	-3	3	3	38.651	.0144	2.1	2.3268	2.3277
		1	5	0	38.668	-.0025			2.3267
54	39.231	-4	1	3	39.217	.0144	13.5	2.2945	2.2953
55	39.657	4	1	0	39.651	.0059	1.2	2.2709	2.2712
		-4	2	2	39.666	-.0088			2.2704
56	40.034	2	2	3	40.031	.0027	2.4	2.2504	2.2505
		3	3	1	40.047	-.0133			2.2497
57	40.337	-1	0	5	40.347	-.0105	1.2	2.2342	2.2336
58	40.395	1	5	1	40.380	.0148	1.0	2.2311	2.2319
59	41.038	-2	1	5	41.043	-.0050	2.0	2.1976	2.1973
60	41.812	-2	5	1	41.815	-.0023	1.5	2.1587	2.1586
		4	2	0	41.815	-.0027			2.1585
61	42.100	-4	0	4	42.095	.0046	3.8	2.1446	2.1448

62	42.519	2	4	2	42.519	.0004	12.5	2.1244	2.1244
63	42.777	1	4	3	42.789	-.0130	5.2	2.1122	2.1116
		-4	1	4	42.793	-.0161			2.1115
64	42.984	-3	3	4	42.975	.0087	4.6	2.1025	2.1029
65	43.171	-2	2	5	43.150	.0218	2.2	2.0938	2.0948
		-1	2	5	43.174	-.0027			2.0937
66	43.482	0	1	5	43.457	.0254	2.1	2.0796	2.0807
		4	1	1	43.465	.0170			2.0804
67	43.562	2	3	3	43.562	.0001	1.9	2.0759	2.0759
68	43.824	1	5	2	43.823	.0011	6.5	2.0641	2.0642
69	44.613	2	5	1	44.619	-.0055	3.6	2.0294	2.0292
70	44.880	1	3	4	44.885	-.0048	13.2	2.0180	2.0178
		3	3	2	44.889	-.0089			2.0176
71	45.239	0	6	0	45.228	.0111	2.5	2.0028	2.0033
		4	3	0	45.233	.0062			2.0031
		3	0	3	45.244	-.0047			2.0026
72	45.404	-3	2	5	45.402	.0027	4.4	1.9959	1.9960
73	45.690	0	4	4	45.701	-.0113	2.9	1.9841	1.9836
74	46.514	-2	3	5	46.489	.0254	2.9	1.9508	1.9518
		-1	3	5	46.512	.0022			1.9509
		-1	6	1	46.515	-.0010			1.9508
75	46.648	-5	1	2	46.655	-.0071	1.5	1.9456	1.9453
76	46.895	-5	0	3	46.897	-.0021	3.2	1.9359	1.9358
77	47.331	-3	5	2	47.345	-.0138	1.5	1.9190	1.9185
78	47.594	2	2	4	47.585	.0092	1.6	1.9090	1.9094
		-3	4	4	47.612	-.0173			1.9084
79	47.836	-4	1	5	47.809	.0275	7.0	1.9000	1.9010
		1	6	1	47.824	.0122			1.9004
		3	2	3	47.837	-.0012			1.8999
		-4	4	2	47.839	-.0033			1.8998
80	48.562	-5	2	2	48.567	-.0051	2.1	1.8733	1.8731
		0	6	2	48.567	-.0053			1.8731
81	48.695	4	1	2	48.671	.0236	3.4	1.8684	1.8693
		0	3	5	48.686	.0086			1.8688
		4	3	1	48.694	.0010			1.8685
		1	5	3	48.706	-.0109			1.8681
82	49.393	1	4	4	49.381	.0118	2.5	1.8437	1.8441
		3	4	2	49.385	.0081			1.8439
83	49.542	2	6	0	49.547	-.0047	1.1	1.8385	1.8383
84	49.690	-4	2	5	49.687	.0034	1.2	1.8333	1.8334
		4	4	0	49.704	-.0143			1.8328
85	49.819	1	2	5	49.797	.0220	2.4	1.8289	1.8296
		-1	1	6	49.811	.0075			1.8291
		5	1	0	49.823	-.0038			1.8288
86	50.011	-5	1	4	50.018	-.0070	1.7	1.8223	1.8221
87	50.570	-3	1	6	50.586	-.0159	2.4	1.8035	1.8029
88	50.899	-2	4	5	50.876	.0229	1.6	1.7926	1.7933
		-1	4	5	50.898	.0012			1.7926
89	51.001	-2	2	6	50.999	.0021	1.3	1.7892	1.7893
90	51.639	-5	3	2	51.634	.0052	2.1	1.7686	1.7688
		-1	2	6	51.635	.0041			1.7687
		5	2	0	51.646	-.0068			1.7684
91	52.371	-5	3	1	52.360	.0113	1.1	1.7456	1.7459
		-4	4	4	52.367	.0047			1.7457
		-3	2	6	52.391	-.0191			1.7450
92	52.703	-4	3	5	52.707	-.0041	1.9	1.7354	1.7353
93	52.882	-3	4	5	52.874	.0075	1.2	1.7299	1.7302
		-2	6	3	52.888	-.0060			1.7298
94	53.404	-4	0	6	53.392	.0123	2.3	1.7143	1.7146
		3	1	4	53.395	.0091			1.7145
95	53.604	2	5	3	53.616	-.0119	2.4	1.7083	1.7080
96	54.076	0	7	1	54.065	.0108	2.7	1.6945	1.6948

		2	1	5	54.080	-.0042			1.6944
97	54.281	1	7	0	54.293	-.0125	2.0	1.6886	1.6883
98	54.578	-1	3	6	54.578	-.0001	2.5	1.6801	1.6801
		3	6	0	54.584	-.0064			1.6799
		5	3	0	54.589	-.0106			1.6798
99	54.747	1	5	4	54.753	-.0064	3.8	1.6753	1.6752
		3	5	2	54.757	-.0099			1.6751
		-5	3	4	54.772	-.0254			1.6746
100	54.995	4	1	3	54.992	.0028	4.1	1.6684	1.6684
101	55.304	1	6	3	55.280	.0242	1.3	1.6598	1.6604
		-3	3	6	55.305	-.0013			1.6597
102	55.672	-5	2	5	55.662	.0096	1.2	1.6497	1.6499
103	56.108	-1	7	2	56.093	.0150	1.2	1.6379	1.6383
104	56.429	-5	4	1	56.413	.0153	1.4	1.6293	1.6297
105	56.788	-6	1	3	56.789	-.0017	1.6	1.6199	1.6198

Average $\Delta(2\Theta) = .006$ $N_{\text{possible}} / N_{\text{obs}} = 309 / 105 = 2.94$

Maximum $\Delta(2\Theta) = .019$ (peak 11) = $3.2 * \text{average}$

Figure of Merit $F(105) = 57.1 = [1.0 / \Delta(2\Theta, \text{avg})] * [N_{\text{obs}} / N_{\text{poss}}]$

Durbin-Watson serial correlation = 1.549 (not significant)

$\sqrt{ \sum(w * \Delta(q)^2) / (N_{\text{obs}} - N_{\text{var}}) } = 6.146E-05$

Results from Lattice Constants Refinement
14:54

done at 09-Aug-99

Peak file : d:\service\wolf\pddpdc2.pks

File title : PDDPDC2

Wavelength : 1.540600

Spacegroup : P 21/c

Number of accepted peaks : 33 Number of indexed peaks : 0

2Theta window : .040

2Theta zeropoint : refineable

Initial cell parameters :

A : 8.1580 Alpha : 90.000

B : 18.1170 Beta : 101.490

C : 14.8410 Gamma : 90.000

Volume = 2149.52

Number of single indexed lines before refinement : 20

Refined cell parameters :

A : 8.1558 (.0031) Alpha : 90.000 (.000)

B : 18.1115 (.0057) Beta : 101.496 (.033)

C : 14.8356 (.0071) Gamma : 90.000 (.000)

Volume = 2147.46 (1.98)

Number of single indexed lines after refinement : 20

Number of unindexed lines : 0

2Theta zeropoint = .0297 (.0087)

Final 2Theta window : .040

N	2Th(obs)	H	K	L	2Th(calc)	obs-calc	Int.	d(obs)	d(calc)
1	9.757	0	2	0	9.759	-.0022	84.1	9.0579	9.0558
2	11.056	1	0	0	11.062	-.0056	100.0	7.9962	7.9922
3	12.167	0	0	2	12.166	.0009	25.4	7.2684	7.2690
4	14.718	-1	0	2	14.737	-.0187	65.5	6.0138	6.0063
5	15.890	0	3	1	15.882	.0076	4.9	5.5729	5.5755
6	17.688	-1	2	2	17.705	-.0171	7.0	5.0102	5.0054
7	18.058	1	0	2	18.044	.0137	21.0	4.9085	4.9122
8	19.590	0	4	0	19.590	-.0005	36.0	4.5280	4.5279
9	20.558	0	4	1	20.528	.0299	7.5	4.3168	4.3231
		1	2	2	20.553	.0049			4.3179
10	22.235	2	0	0	22.228	.0063	21.3	3.9950	3.9961
11	22.551	1	4	0	22.551	-.0001	7.3	3.9396	3.9396
12	23.123	0	4	2	23.124	-.0014	23.5	3.8435	3.8433
		-2	0	2	23.145	-.0227			3.8398
13	25.316	-1	1	4	25.278	.0383	9.3	3.5153	3.5205
		1	2	3	25.284	.0319			3.5196
		0	5	1	25.319	-.0030			3.5148

14	26.378	-2	1	3	26.368	.0096	6.2	3.3761	3.3773
		0	2	4	26.403	-.0252			3.3730
		-2	3	1	26.408	-.0300			3.3724
15	27.203	-1	5	1	27.198	.0056	7.0	3.2755	3.2761
16	29.583	0	6	0	29.569	.0138	3.1	3.0172	3.0186
17	31.121	0	1	5	31.129	-.0076	2.9	2.8715	2.8708
18	31.578	0	4	4	31.540	.0377	3.8	2.8310	2.8343
19	33.240	2	2	3	33.254	-.0133	1.1	2.6931	2.6921
20	33.621	3	0	0	33.614	.0072	11.6	2.6635	2.6641
21	35.100	3	2	0	35.083	.0171	6.2	2.5546	2.5558
		2	3	3	35.099	.0015			2.5547
22	36.511	1	7	0	36.472	.0398	2.5	2.4590	2.4616
		-1	0	6	36.514	-.0026			2.4588
		-1	4	5	36.532	-.0210			2.4576
23	38.726	0	6	4	38.747	-.0209	1.5	2.3233	2.3221
24	39.195	3	4	0	39.203	-.0089	3.5	2.2966	2.2961
25	39.778	-2	1	6	39.755	.0229	4.8	2.2643	2.2655
		0	8	0	39.784	-.0058			2.2639
		-2	4	5	39.813	-.0348			2.2624
26	41.779	0	8	2	41.755	.0239	4.6	2.1603	2.1615
		-1	4	6	41.770	.0088			2.1608
		2	4	4	41.807	-.0287			2.1589
27	42.795	-3	4	4	42.784	.0108	6.2	2.1114	2.1119
28	44.518	-1	5	6	44.499	.0193	6.3	2.0336	2.0344
		3	3	3	44.516	.0019			2.0336
		-4	0	2	44.533	-.0149			2.0329
		2	5	4	44.534	-.0163			2.0329
29	45.338	4	0	0	45.353	-.0145	1.6	1.9987	1.9980
		3	6	0	45.368	-.0295			1.9974
30	45.695	-4	2	1	45.658	.0365	2.9	1.9839	1.9854
		-4	2	2	45.703	-.0083			1.9836
		1	7	4	45.731	-.0363			1.9824
31	47.270	1	9	1	47.258	.0121	2.4	1.9214	1.9218
		0	8	4	47.264	.0065			1.9216
		-4	0	4	47.309	-.0391			1.9199
32	47.631	-4	1	4	47.591	.0398	2.9	1.9077	1.9092
		1	1	7	47.610	.0205			1.9085
		-1	9	2	47.618	.0122			1.9081
		-1	6	6	47.664	-.0338			1.9064
		2	7	3	47.666	-.0354			1.9063
33	50.332	0	10	0	50.340	-.0086	2.2	1.8114	1.8112

Average delta(2Theta) = .009 Npossible / Nobs = 380 / 33 = 11.52

Maximum delta(2Theta) = .038 (peak 18) = 4.3 * average

Figure of Merit F(33) = 9.9 = [1.0/delta(2Th,avg)] * [Nobs/Nposs]

Durbin-Watson serial correlation = 2.772 (not significant)

sqrt[sum(w*delta(q)**2) / (Nobs-Nvar)] = 1.139E-04

Mikroanalytisches Labor
Theaterstraße 23
Postfach 14 54
37004 Göttingen
Telefon/Fax 0551/58820

BELLER

Göttingen, den 22.04.1997

Ergebnisse der Analysen

für Herrn Prof. Dr. B. Wenclawisk

Zur Berechnung der Ergebnisse sind, wenn nichts anderes angegeben ist, unverbrännliche Rückstände von den Einwaagen abgezogen; diese Korrektur führt jedoch nicht unbedingt zu richtigen Werten.

Bezeichnung der Substanz	Bestimmung von	Einwaage — Rückst. mg — µg	mg CO ₂ (ml N ₂)	mg H ₂ O (Temp. °C)	Normalität (Torr)	w% C (mg/ml)	w% H (w%)
Pd(thd) ₂	CH	5,364	11,178	3,880		56,87	8,09
Rh(thd) ₂	CH	5,003	0,230	2,260		1,2	5,0
kontrolle	CH	19,436	0,830	0,800		1,2	5,1
Pb(MTC) ₂	CH	8,188	5,270	1,860		17,56	2,54
	S	3,833	2,025 ml		0,290		15,32
Pd(MIG) ₂	CH	10,585	8,910	3,010		22,97	3,18
	S	5,175	3,66 ml				20,51
Rh(MTC) ₃ HK	CH	12,230/4570	8,815	3,500		19,67	3,20
	S	4,400	2,90 ml				19,11
	Rh aus	Rückstand errechnet: 28,8 % (Keine gewährt)					
Rh(MTC) ₃ AW	CH	12,403/4200	10,325	3,950		22,72	3,56
	S	4,490	2,90 ml				18,73
	Rh aus	Rückstand errechnet: 26,1 %					
Pd(iPrOtc) ₂	CH	8,168	11,063	4,510		36,96	6,18
	N	5,449	0,299	25,0	749,0		6,20
	S	4,185	4,03 ml				27,95
Pb(iPrOtc) ₂	CH	9,820	10,890	4,500		30,26	5,12
	N	5,798	0,260	25,0			5,06
	S	5,190	4,16 ml				23,25
Rh(iPrOtc) ₂	CH	7,622	10,690	3,700		58,27	5,43
	N	5,554	0,280	25,0			5,69
	S	4,667	4,55 ml				28,27

Mit freundlichen Grüßen

) Beller

Verwendete Symbole und Abkürzungen

Symbol	Bedeutung	Einheit
ϵ	Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient des Grundzustands	l/ mol cm
λ	Wellenlänge	m
ϑ	Beugungswinkel	
ρ	Dichte	g/cm ³
μ	Dipolmoment	cP
ρ_c	kritische Dichte (bei Kohlendioxid: 0,4681)	g/cm ³
ρ_{red}	reduzierte Dichte (= ρ/ρ_c)	
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie	
d	Schichtdicke	cm
d	Netzebenenabstand	Å
DPDC	Diisopropyldithiocarbamat	
E	Extinktion	
IR	Infrarot	
MPS	Multi Purpose System	
MTG	Methylthioglykolat	
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
p	Druck	bar
T	Temperatur	°C
THD	2,2,6,6 Tetramethyl-heptan-3,5-dion	
UV	Ultraviolett	

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach Analytische Chemie des Fachbereichs 8 Chemie / Biologie der Universität-Gesamthochschule Siegen in der Zeit von Mai 1996 bis Oktober 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. B. W. Wenclawiak angefertigt.

Danksagung

Herrn Prof. Wenclawiak danke ich für die Bereitstellung dieses hochinteressanten Themas sowie für seine stetige Diskussionsbereitschaft.

Bei den Kollegen der Arbeitsgruppe, besonders Ansgar, Stefan, Martin, Andreas Beichert, Andreas Ammann, Heiko, Susanne und Lothar bedanke ich mich für die angenehme Atmosphäre, bei der nicht nur die Forschung Spaß gemacht hat.

Besonderer Dank gilt der DFG für die Finanzierung des Projektes, innerhalb dessen diese Arbeit angefertigt wurde, sowie für die Möglichkeit, Erfahrungen mit anderen Doktoranden bei Tagungen und Workshops auszutauschen.

Meiner Frau Verena gilt mein besonderer Dank für die lektorische Betreuung dieser Arbeit und notwendiger psycho-sozialer Betreuung ihres Ehemannes.

Nicht zuletzt danke ich herzlich meiner Mutter, die mir das Chemiestudium ermöglicht hat.