

Synergien bei der Extraktion von
Palladium- und Rhodiumchelaten mit
überkritischem Kohlendioxid

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Henning Beer

aus Waldbröl

eingereicht beim Fachbereich 8

der Universität Siegen

Siegen 2002

urn:nbn:de:hbz:467-272

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach Analytische Chemie des Fachbereichs Chemie der Universität Siegen in der Zeit von Januar 1999 bis Oktober 2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. B. Wenclawiak angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. B. Wenclawiak
2. Gutachter: Prof. Dr. H.J. Deiseroth
3. Mitglied der Promotionskommission: Prof. Dr. H.-J. Butt

Tag der mündlichen Prüfung: 24.01.2003

Zusammenfassung

Der Einfluss der Chelatstruktur und der Zusatz von Synergisten auf die Extraktionsausbeuten der Acetylacetonate, 8-Hydroxychinolinate und Dialkyldithiocarbamate (DTC) des Palladiums und des Rhodiums bei der Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid ($scCO_2$) wurden untersucht. Durch den Zusatz von Tributylphosphin (PBu_3) konnte die Löslichkeit der Palladiumchelate signifikant erhöht werden. Löslichkeiten der Acetylacetonate und der Diisobutyldithiocarbamate in $scCO_2$ wurden von 150...400 bar bei 80 °C gemessen. Von allen DTC zeigten Chelate mit C_4 - oder C_5 -Alkylresten die maximale Löslichkeit in $scCO_2$.

Neue Methoden zur Darstellung langkettiger DTC werden angegeben. Die bisher ungelöste Struktur von Pd(II)-Bis(N,N-dipentyldithiocarbamat) konnte mit Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Alle Chelate wurden mit HPLC-Trennmethode charakterisiert und Kapazitätsfaktoren ermittelt. Zwischen homologen Pd-DTC in Lösung konnten Ligandenaustauschreaktionen mit der HPLC nachgewiesen und eine Korrelation zwischen Chelatstruktur und Retentionszeit aufgedeckt werden. Zur Metallanalyse in methanolischen Chelatextrakten wurden neue AAS-Methoden validiert.

Der Einfluss von PBu_3 auf die Palladiumchelate konnte mit UV-VIS-Spektroskopie verfolgt werden. Isosbestische Punkte und die Verschiebung von Absorptionsmaxima wurden dabei beobachtet. Die Kinetik der langsamen Reaktion von Pd(II)-Acetylacetonat mit einigen primären Aminen wurde untersucht.

Zur Wiedergewinnung von Edelmetallen aus sauren Lösungen konnte ein in situ Chelatbildungs-SFE-Prozess mit DTC-Liganden ausgearbeitet werden. Die Anreicherung von Pd im $scCO_2$ -Extrakt und die Trennung von Rh und Pt konnte damit bei einer Erzprobe erzielt werden.

Abstract

The influence of chelate structure and the addition of synergists on the extraction efficiency of acetylacetonates, 8-hydroxyquinolates and dialkyldithiocarbamates (DTC) of palladium and rhodium with supercritical carbon dioxide ($scCO_2$) was studied. Tributylphosphine additions to solutions of palladiumchelates in $scCO_2$ increased extraction yields significantly. The solubilities of acetylacetonates and diisobutyldithiocarbamates of palladium and rhodium in $scCO_2$ were measured between 150 and 400 bar at 80 °C. Metal-DTC substituted with C_4 - or C_5 - alkylrests showed maximum solubilities in $scCO_2$.

Optimised methods for preparation of homologous DTC are presented. The unknown structure of Pd(II)-bis(N,N-dipentyldithiocarbamate) was solved by x-ray diffraction measurements. All chelates have been characterized with new HPLC methods and capacity factors have been determined. Ligand exchange reactions between homologous Pd-DTC in solution were discovered by HPLC separations and a correlation between structure and retention time was found. To quantify metals in chelat solutions new AAS applications in methanolic solutions have been validated.

The influence of tributylphosphine on palladium chelates was followed by UV-VIS-spectroscopy. Several isosbestic points and wavelength shifts in the absorption spectra were observed. The kinetics of the slow reaction of palladium(II)acetylacetonate with some primary amines were studied.

To recover platinum group elements out of acid solutions an in situ chelation-SFE process with DTC-ligands was elaborated. An enrichment of Pd in the extract and the separation of Rh and Pt was achieved when the process was applied to a natural ore sample.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Anwendungsbereiche für Palladium und Rhodium	2
1.2	Eigenschaften des überkritischen Kohlendioxids	2
1.3	Löslichkeitsparameter	4
1.4	Anwendung überkritischer Fluide	6
1.4.1	Überkritische Fluid Extraktion (SFE)	7
1.5	Ausgewählte Rhodium- und Palladiumchelate	8
1.5.1	Was sind Chelate?	8
1.5.2	Dialkyldithiocarbamate (DTC)	8
1.5.3	β -Diketonate	10
1.5.4	8-Hydroxychinolate	10
1.6	Stand der Forschung	11
1.6.1	Chelatlöslichkeiten	11
1.6.2	Synergien bei der Chelatextraktion	14
1.6.3	Überkritische Fluid Extraktion aus wässriger Lösung	15
1.7	Aufgabenstellung und Lösungsstrategie	17
2	Apparaturen und Analysenmethoden	18
2.1	Apparatur zur Chelatextraktion	18
2.2	Apparatur zur Bestimmung von Chelatlöslichkeiten mit der Aliquot-Methode	21
2.3	Analysenmethoden für Palladium- und Rhodium	22
2.3.1	Problematik der Chelatanalytik	22
2.3.2	Chelatanalytik mit Flammen-AAS in methanolischer Lösung	23
2.3.3	Chelatanalytik mit on-line HPLC-AAS-Kopplung und AAS-Fließinjektion	24
2.3.4	Metallanalytik mit ICP-OES	26
2.3.5	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	26
2.3.6	UV-VIS-Spektroskopie	27
2.4	Validierung der Analysenmethoden und Messwertunsicherheit	27
2.4.1	Hintergründe	27
2.4.2	Excel-Algorithmus zur Methodvalidierung	28
2.4.3	Messwertunsicherheit	29
2.4.4	Referenzmaterialien und Instrumentenvalidierung	31

3	Chelatsynthesen	33
3.1	Chemikalien	33
3.2	Dialkyldithiocarbamat-Liganden	33
3.3	Nomenklatur dargestellter Chelate	34
3.4	Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate (DTC)	36
3.5	Pd(II)- und Rh(III)- β -Diketonate	36
3.6	Pd(II)- und Rh(III)-8-Hydroxychinolate	37
3.7	Röntgenstrukturaufklärung von Pd[S ₂ CN(C ₅ H ₁₁) ₂] ₂	37
4	Spektroskopische Untersuchungen	41
4.1	Absorptionskoeffizienten und Absorptionsspektren der Chelate	41
4.2	Adduktbildungsreaktionen der Palladiumchelate	42
4.2.1	Adduktbildung der Pd(II)-DTC mit Tributylphosphin	42
4.2.2	Adduktbildung von Pd(Ox) ₂ mit Tributylphosphin	43
4.2.3	Adduktbildung von Pd(acac) ₂ mit Tributylphosphin	44
4.2.4	Adduktbildung von Pd(acac) ₂ mit primären Aminen	45
4.2.5	Diskussion der Ergebnisse	48
5	Untersuchungen mit HPLC	50
5.1	HPLC der Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate	50
5.1.1	Trennung homologer Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate	50
5.1.2	Temperaturabhängigkeit der Retention	52
5.1.3	Adsorptionseenthalpien	54
5.1.4	Liganden-Austauschreaktionen der Pd(II)-Dialkyldithiocarbamate in Lösung	55
5.1.5	Einfluss von Tributylphosphin auf die HPLC von Pd(II)-DTC	59
5.2	HPLC der Pd(II)- und Rh(III)- β -Diketonate	60
5.2.1	Einfluss von Tributylphosphin und primärer Alkylaminen	60
5.3	HPLC der Pd(II)- und Rh(III)-8-Hydroxychinolate	61
5.3.1	Einfluss von Tributylphosphin	62
5.4	Diskussion	62

6	Chelatextraktion und Löslichkeit	64
6.1	Extraktionen mit n-Hexan	64
6.1.1	Hexanextraktion reiner Chelate	64
6.1.2	Hexanextraktion der Oxinate mit Zusätzen	65
6.1.3	Hexanextraktion von Rh- und Pd-Aminkomplexen	66
6.1.4	Hexanextraktion mit Cyanex-302	68
6.1.5	Diskussion	68
6.2	Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid	70
6.2.1	Löslichkeit von Cu(acac) ₂	70
6.2.2	Löslichkeit von Cu(thd) ₂	72
6.2.3	Löslichkeit der Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate	73
6.2.4	Löslichkeit von Ni(II)-Dialkyldithiocarbamaten	74
6.2.5	Löslichkeit von Pd(II)- und Rh(III)-Diisobutyldithiocarbamat	75
6.2.6	Löslichkeit von Pd(II)- und Rh(III)-Acetylacetonat	77
6.2.7	Löslichkeit von Pd(II)- und Rh(III)-Oxinat	78
6.3	Überkritische Fluid Extraktion mit Zusätzen	79
6.3.1	SFE der Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate mit Tributylphosphin	79
6.3.2	SFE der Pd(II)- und Rh(III)-Acetylacetonate	80
6.3.3	SFE von Pd(II)- und Rh-Oxinat mit Tributylphosphin	82
6.3.4	Diskussion	83
7	Reaktive überkritische Fluid Extraktion (RSFE)	87
7.1	Methodik der RSFE	87
7.1.1	RSFE von Dialkyldithiocarbamaten	89
7.1.2	RSFE von β-Diketonaten	92
7.1.3	RSFE von 8-Hydroxychinolinaten	94
7.1.4	RSFE mit Cyanex-302	94
7.1.5	Diskussion	95
7.2	RSFE einer Realprobe (Erz)	96
7.2.1	Probenvorbereitung	96
7.2.2	Analysen der Extrakte der Realprobe	97
7.2.3	Diskussion	98
8	Nanopartikelerzeugung	100
8.1	Experimentelles	100
8.2	Ergebnisse	100
8.3	Diskussion	101

9 Zusammenfassung	102
10 Ausblick	104
11 Literaturverzeichnis	105
Anhang	118
A1 Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen	118
A2 Liste der verwendeten Chemikalien	119
A3 Chromatographische Kenngrößen	121
A4 Elementaranalysen	122
A5 UV-VIS-Spektren	122
A6 Methodvalidierung	125
A7 HPLC-Daten von Dialkyldithiocarbamaten	130
A8 Komplexzusammensetzung nach Job	131
A9 Chromatogramme	132
A10 IR-Spektren neuer Chelate	134
A11 Röntgenfluoreszenzanalysen	136

1 Einleitung

Das Phänomen, dass sich Feststoffe in dichten Gasen lösen können, faszinierte Chemiker seit der Zeit von Hannay und Hogarth [1], die als erste den überkritischen Zustand 1879 entdeckten. Die Anwendung überkritischer Fluide in der Analytischen Chemie erlebte jedoch erst in den letzten 15 Jahren eine breitere Anwendung [2]. Das bekannteste historische Beispiel für die Anwendung von überkritischen Fluiden ist das Haber-Bosch Verfahren [3], bei dem Ammoniak im überkritischen Zustand entsteht. Großtechnisch angewendet wird überkritisches Kohlendioxid (scCO_2) auch für die Entkoffeinierung von Kaffee, ein Musterbeispiel für die ökonomische Anwendung des scCO_2 als Lösungsmittel [4].

Viele Böden, Sedimente, Klärschlämme oder Industrieabfälle sind mit Schwermetallen belastet und müssen bisher mit teuren und aufwändigen Verfahren aufgearbeitet oder als Sonderabfälle entsorgt werden [5]. Speziell bei der Wiedergewinnung der Edelmetalle Rhodium und Palladium aus Autoabgaskatalysatoren, die bisher nur durch aufwändige Flüssig-flüssig-Extraktionen gelingt, ist eine alternative Extraktionsmethode der Edelmetallchelate mit scCO_2 bislang unbekannt [6]. Da jeder Autoabgaskatalysator heute jeweils bis zu ca. 2 g der Edelmetalle Rhodium, Palladium und Platin enthält, ist eine Alternativmethode zur Wiedergewinnung der Metalle ohne ein aufwändiges und ökologisch fragliches Flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren wünschenswert [7,8].

Durch die Reaktion von Metallionen mit geeigneten Liganden bilden sich unpolare Chelate, die sich abhängig von ihrer Struktur in überkritischen Fluiden lösen. Die Metallionen werden durch die Liganden mit einer unpolaren organischen Hülle versehen, die mit den Lösungsmittelmolekülen wechselwirken kann [9]. Die Löslichkeit der Chelate kann dann durch Strukturmodifikation des Liganden aber auch durch die Einstellung der Dichte des überkritischen Fluids durch Temperatur- und Druckvariation optimiert werden. Auch durch den Zusatz von synergetisch wirksamen Stoffen, die entweder als Zweitliganden an das Metallion gebunden werden oder als Modifier die Polarität des überkritischen Fluids verändern, kann die Löslichkeit der Metallchelate weiter gesteigert werden [10,11 ,12].

1.1 Anwendungsbereiche für Palladium und Rhodium

Palladium und Rhodium werden zum größten Teil als metallische Werkstoffe vorwiegend in der Zahntechnik, Elektrotechnik und in der Schmuckindustrie verarbeitet [13]. Bedeutend sind die Edelmetalle auch auf dem Gebiet der Katalysatortechnik. 1997 wurden in Europa 16049 kg Platin für die Produktion von Autokatalysatoren benötigt [14]. Die Wiedergewinnungsrate dieses Edelmetalls aus Katalysatorschrott liegt aber nur bei ca. 20...30 %. Ein Großteil des Platins gelangt nach der durchschnittlichen Lebensdauer eines Katalysators von 5 Jahren (80000 km Fahrstrecke) auch durch Partikelemissionen in die Umwelt [15,7]. Das Verhältnis von Platin zu Rhodium im Katalysator beträgt durchschnittlich eins zu fünf. Neuere Entwicklungen führen auch zu Abgaskatalysatoren, die kein oder nur geringe Mengen Platin enthalten, sondern nur Palladium bis zu ca. 0,5 % und Rhodium bis zu ca. 0,1 % [7].

Bisher werden die Edelmetalle durch Flüssig-flüssig-Extraktionsmethoden wiedergewonnen [16]. Katalysatorschrott wird dabei nach der Zerkleinerung mit einem pyrometallischen Verfahren mit Kupfer als Lösungsmittel bei 1700...1800 °C aufgeschlossen. Die edelmetallhaltige Kupferlegierung wird mit Salpetersäure gelöst, so dass nur die Edelmetalle ungelöst übrigbleiben. Die dann folgende Trennung der Edelmetalle geschieht mit der aufwändigen selektiven Kristallisation der Edelmetall-Chlorokomplexe.

In der organischen Chemie sind zahlreiche Synthesereaktionen beschrieben, bei denen Rhodium- und Palladium-Komplexe zur Katalyse eingesetzt werden [17,18]. In der Medizin spielen Platinkomplexe und neuerdings auch Palladiumkomplexe eine wichtige Rolle in der Tumorthherapie [19,20,21]. Besonders wirksam ist das Cisplatin oder Carboplatin. Diese Platinchelate werden durch Substitutionsreaktionen von Liganden irreversibel an Guanin- und Adenosinbasen der Desoxyribonukleinsäure (DNA) gebunden und hemmen dadurch das Zellwachstum [22].

1.2 Eigenschaften des überkritischen Kohlendioxids

Das farb- und geruchlose Gas Kohlendioxid wird überkritisch, wenn es mindestens auf den kritischen Druck p_c von 73,8 bar gebracht und auf die kritische Temperatur T_c von 31,1 °C erwärmt wird. Dies geschieht zum Beispiel dann, wenn man kondensiertes, flüssiges Kohlendioxid bei 100 bar und 20 °C, wie es meist in Gasflaschen erhältlich ist, auf mindestens 31,1 °C erwärmt (s. Abb. 1.1). Dabei verschwindet die Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Dampf. Es bleibt eine Phase übrig, die das Gesamtvolumen ausfüllt. Der Zustandsbereich

oberhalb des kritischen Punktes ist dann „überkritisch“. Die Dichte des Kohlendioxids am kritischen Punkt wird als kritische Dichte d_C bezeichnet.

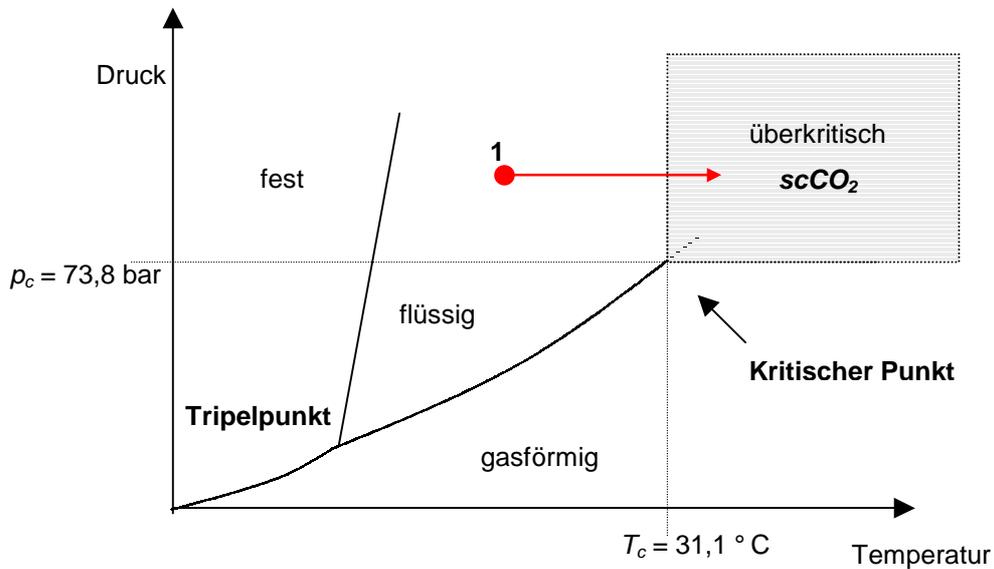


Abbildung 1.1: Phasendiagramm des Kohlendioxids. Erzeugung von scCO₂ durch isobare Erwärmung (1) des flüssigen CO₂.

Die Eigenschaften eines überkritischen Fluids sind zwischen denen eines Gases und einer Flüssigkeit einzuordnen. Die wichtigsten Größen zur Beschreibung der Eigenschaften des überkritischen Zustandes sind die Dichte ρ , die Viskosität η und der Diffusionskoeffizient D . Während die Dichte eher der Dichte einer Flüssigkeit entspricht, sind die geringe Viskosität und der hohe Diffusionskoeffizient mit denen eines Gases zu vergleichen (vgl. Tab.1.1).

Die Kompressibilität der überkritischen Fluide erlaubt es, die Dichte in einem großen Bereich zu variieren. Besonders im Bereich des kritischen Punktes hat eine geringe Druckveränderung eine große Änderung der Dichte zur Folge. Direkt verbunden mit der Dichteänderung ist dann auch eine Änderung der Polarität des überkritischen Fluids, die sich wiederum auf das Lösevermögen von Stoffen auswirkt [4].

Tabelle 1.1: Vergleich der Eigenschaften überkritischer Fluide mit Flüssigkeiten und Gasen [23].

Physikalische Größe	Gas	Überkritisches Fluid	Flüssigkeit
ρ (Dichte) $10^3 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$(0,6 \dots 2) \cdot 10^{-3}$	0,2...0,5	0,6...2,0
η (Viskosität) $\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$(1 \dots 4) \cdot 10^{-1}$	$10^{-3} \dots 10^{-4}$	$(0,2 \dots 2,0) \cdot 10^{-5}$
D (Diffusionskoeffizient) $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$(1 \dots 3) \cdot 10^{-4}$	$(1 \dots 3) \cdot 10^{-4}$	$(0,2 \dots 3,0) \cdot 10^{-2}$

Die geringe Viskosität und der hohe Diffusionskoeffizient überkritischer Fluide bewirken eine schnelle Benetzung und Durchdringung einer Probe. Unpolare Moleküle können daher selektiv aus einer Probe extrahiert werden. Die Extraktionszeiten betragen dabei nur ca. 5 % einer typischen Flüssig-flüssig-Extraktion mit der klassischen Soxhlet-Apparatur. In Tabelle 1.2 sind die Vorteile der Verwendung von scCO_2 als Lösungsmittel im Vergleich zu flüssigen (halogenierten) Lösungsmitteln zusammengefasst.

Tabelle 1.2: Vorteile von überkritischem Kohlendioxid als Lösungsmittel.

Kategorie	Vorteile
Umwelt	Keine akute Ökotoxizität, keine flüssigen Abfälle, unschädlich für die Ozonschicht
Gesundheit	Unbrennbar, ungiftig, nicht kanzerogen
Prozess-Technik	Keine Rückstände, einfache Stofftrennung, geringer Preis
Chemie	variable Polarität, hohe Diffusionskoeffizienten, geringe Viskosität, thermodynamisch stabil, hohe Komprimierbarkeit, geeignet für thermisch instabile Stoffe

1.3 Löslichkeitsparameter

Zum quantitativen Vergleich der Lösemittleigenschaften kondensierter Gase mit den Eigenschaften flüssiger Lösungsmittel haben J.C. Giddings [24] et al. einen Löslichkeitsparameter eingeführt, der schon von J.H. Hildebrand und R.L. Scott [25] für Flüssigkeiten ermittelt wurde (vgl. Gleichung 1.1).

Gleichung 1.1

$$\delta_1 = 1,25 \cdot \sqrt{p_c} \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_{liq}} \right)$$

δ_1 = Löslichkeitsparameter nach Hildebrand für scCO_2

p_c = kritischer Druck des Extraktionsmittels

ρ = reduzierte Dichte des überkritischen Fluids

ρ_{liq} = reduzierte Dichte des Fluids im flüssigen Zustand

Je größer δ_1 , umso besser werden polare Substanzen gelöst. Bei steigendem Druck und damit der Zunahme der Dichte ρ des Fluids unter isothermen Bedingungen nimmt auch δ zu. Die

Löslichkeit polarer Stoffe verbessert sich demnach bei steigendem Druck. Ist der Hildebrand-Parameter eines guten flüssigen Extraktionsmittels bekannt, kann daraus die erforderliche Dichte des Kohlendioxids mit ähnlicher Lösemittelpolarität abgeleitet werden.

Als Faustregel zur Abschätzung des Lösungsverhaltens von Stoffen in $scCO_2$ gilt, dass Stoffe, die sich gut in n-Hexan lösen, wahrscheinlich auch in $scCO_2$ löslich sind. Die Umkehrung gilt jedoch nicht. Fluorierte Verbindungen lösen sich sehr gut in $scCO_2$, aber nur mäßig in n-Hexan. Die hohe Löslichkeit der fluorierten Verbindungen in $scCO_2$ ist nach neuen Erkenntnissen auf elektronische Fluor- CO_2 Wechselwirkung zurückzuführen [26]. Grundsätzlich korreliert die Löslichkeit einer Substanz in $scCO_2$ auch mit ihrem Dampfdruck bei Flüssigkeiten bzw. dem Sublimationsdruck bei Feststoffen: Je höher der Dampfdruck, desto höher die Löslichkeit. Im Allgemeinen bewirkt daher eine Temperaturerhöhung bei einem Druck weit oberhalb des kritischen Druckes auch eine verbesserte Löslichkeit, weil der Dampfdruck eines Stoffes ebenfalls mit der Temperatur steigt.

Ein einfaches Model zur Beschreibung der Löslichkeit von organometallischen Verbindungen in überkritischen Fluiden wurde von Smart et al. [27] aus Löslichkeitsmessungen hergeleitet. Dabei werden die Logarithmen der Löslichkeit und der Dichte des Fluids korreliert:

Gleichung 1.2:

$$\ln S = k \cdot \ln \rho_{Fluid} + C$$

- S = Löslichkeit in gL^{-1}
- ρ_{Fluid} = Dichte des überkritischen Fluids in gL^{-1}
- C = Temperaturabhängige Konstante
- k = Konstante für die Solvens-Solvent-Wechselwirkung

Die Konstante C ist nicht abhängig von der Solvens-Dichte und steht im Zusammenhang mit der Flüchtigkeit des Solventen. Die gute Übereinstimmung der experimentellen Löslichkeitsdaten mit diesem Modell erlaubt es, die Löslichkeiten von Feststoffen, ausgehend von wenigen Einzelbestimmungen, über einen weiten Temperatur- und Druckbereich zu extrapolieren.

Methanol kann bis zu fünf Volumenprozent dem Kohlendioxid als Modifier zugesetzt werden, um dadurch die Polarität des $scCO_2$ an die Polarität der Probemoleküle anzupassen. Der umgekehrte Weg, durch Veränderung der Chelatstruktur die Chelatpolarität zu senken, ist nur wenig beschrieben [28].

1.4 Anwendung überkritischer Fluide

In der modernen Analytischen Chemie bedient man sich der überkritischen Fluide hauptsächlich zur selektiven Extraktion von Analyten aus festen oder flüssigen Matrizes (Supercritical Fluid Extraction, SFE) oder als Fließmittel bei der chromatographischen Stofftrennung (Supercritical Fluid Chromatographie, SFC) [29]. Die kombinierte Charakteristik aus gasartigem Substanztransport und flüssigkeitsartigem Lösungsvermögen verleiht dem scCO_2 Eigenschaften, die bereits in verschiedenen Gebieten der Chemie genutzt werden. In den Chemical Reviews wird das Anwendungsspektrum der überkritischen Fluid-Technologie ausführlich dargestellt [30]. Neben der hier im Vordergrund stehenden überkritischen Fluid Extraktion (SFE) werden überkritische Fluide heute auch zu folgenden Zwecken genutzt [31,32].

- Reaktionen in überkritischen Fluiden
(Supercritical Fluid Reaction, SFR)
- Kristallisation aus überkritischer Lösung
(Crystallization from Supercritical Solution, CSS)
- Schnelle Lösungsmittel-expansion zur Erzeugung von Nanopartikeln (Rapid Expansion of Supercritical Solvens, RESS)
- Präzipitation mit einem komprimierten Antisolvent
(Gas Anti-Solvent Precipitation, GASP)

Auch die Durchführung von organischen Synthesereaktionen in überkritischen Fluiden ist ein aktuelles Forschungsgebiet [31]. Wichtig sind hier die edelmetallchelatkatalysierten Synthesereaktionen in scCO_2 . Die Ausbeuten an Reaktionsprodukten werden dabei maßgeblich durch die Löslichkeit der Palladium- oder Rhodiumchelate-Katalysatoren gesteuert [33]. Die Synthesereaktionen verlaufen um ein vielfaches schneller, verglichen mit den entsprechenden Reaktionen in flüssigen Lösungsmitteln.

Neue Prozesse zur Herstellung von Nanopartikeln mit der überkritischen Fluid Technologie werden von Jung und Perrut ausführlich beschrieben [34]. Durch die schnelle Expansion von überkritischen Chelatlösungen (vgl. Kapitel 9) können nanostrukturierte Chelatkristalle entstehen, die dann zur Weiterverarbeitung zu Hochtemperatur-Supraleitern des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -Typs eingesetzt werden können [35].

1.4.1 Überkritische Fluid Extraktion (SFE)

Zahlreiche Untersuchungen über die Extraktion organischer Inhaltsstoffe aus fester Matrix sind bekannt. Typische Proben sind Böden, Sedimente, biologische Materialien wie Pflanzenblätter oder Fette. Dabei wird die SFE bisher überwiegend zur analytischen Anreicherung von Spuren eines Stoffes oder zur selektiven Anreicherung von Einzelstoffen eingesetzt. Am weitesten verbreitet ist die Extraktion von Proben unter 10 g, weil größere Mengen eine höhere Menge des überkritischen Fluids zur quantitativen Extraktion benötigen. Die Extraktion erfolgt, indem eine Hochdruckzelle zunächst mit der zerkleinerten Probe gefüllt wird. Dann wird scCO_2 mit einer Fließrate von ca. $1\text{...}10\text{ mLmin}^{-1}$ durch die Probe gepumpt. Die extrahierten Substanzen werden durch einen Flussregulator (Restriktor) in ein Sammelgefäß gespült und die überkritische Phase entweicht bei Normaldruck als Gas. Der zeitabhängige Verlauf einer idealisierten Extraktion ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

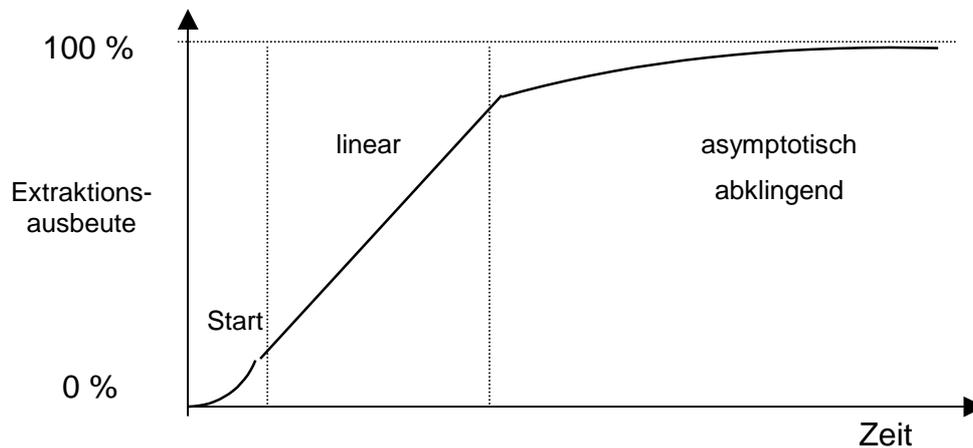


Abbildung 1.2: Idealisierter schematischer Verlauf der SFE eines Analyten aus einem Feststoff.

Zunächst muss ein Gleichgewicht zwischen der Probenmatrix und dem Fluid eingestellt werden. Die überkritische Phase reichert sich mit den löslichen Stoffen an und je nach Fließrate des Fluids, liegt dann eine konstante Extraktionsrate (extrahierte Stoffmenge pro Zeiteinheit) vor. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn genug Analyt aus der Probe nachgeliefert werden kann. Der Massentransfer beim Lösungsprozess der Probe in die überkritische Phase muss also effektiver sein als die Extraktionsrate. Durch das Zerkleinern der Probe oder Rühren in der Extraktionszelle kann der Lösungsprozess beschleunigt werden. Schließlich verarmt die Probe an Analyt und die Extraktionsausbeuten streben asymptotisch gegen einen Maximalwert. Eine hundertprozentige Extraktionsausbeute ist nur im Idealfall erzielbar. Der reale Extraktionsverlauf

wird zudem durch die Schwankung von Druck und Temperatur, der Fließrate und der Inhomogenität der Probe verändert.

1.5 Ausgewählte Rhodium- und Palladiumchelate

1.5.1 Was sind Chelate?

Chelate sind stabile Verbindungen aus Metallionen und organischen Molekülen, den sogenannten Liganden. Dabei werden koordinative Bindungen zwischen elektronenreichen Ligand-Atomen der Elemente der 4.-7. Hauptgruppe des Periodensystems, meist Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor und dem elektronenarmen Metallzentrum gebildet. Die mit mehrzähligen Liganden (Liganden mit mehreren Bindungsstellen) gebildeten Komplexe heißen Chelate [von chele (griech.) = Krepsschere]. Nach dem HSAB-Prinzip von Pearson reagieren dabei Ionen mit geringer Ladung und großen Radien, sogenannte „weiche Ionen“ bevorzugt mit voluminösen, „weichen“ Anionen [36]. Die Triebkraft der Chelatbildung und die Chelatstabilität kann thermodynamisch erklärt werden. Die Abnahme der Entropie bei der Chelatbildung mit mehrzähligen Liganden ist geringer als bei der Bildung äquivalenter monodentaler Komplexe. Die Zahl der beweglichen Teilchen in der Lösung wird durch die Chelatbildung weniger stark reduziert als bei der Bildung von Komplexverbindungen mit großen Koordinationszahlen. Dieses thermodynamische Phänomen nennt man auch „Chelateffekt“ [37].

Die in dieser Arbeit untersuchten Chelate lassen sich in drei Gruppen einteilen, deren Chemie hier kurz dargestellt wird. Ausführlich besprochen wird die Analytik und Extrahierbarkeit der Dithiocarbamate, der β -Diketonate und der Oxinate von Sandell und Onishi [38].

1.5.2 Dialkyldithiocarbamate (DTC)

Carbamate sind Salze der disubstituierten Carbaminsäure, die als freie Säure selbst nicht stabil ist. Die Darstellung der DTC-Liganden erfolgt durch Umsetzung von Schwefelkohlenstoff (CS_2) mit aliphatischen oder aromatischen sekundären Aminen in alkalischer Lösung [39,40].

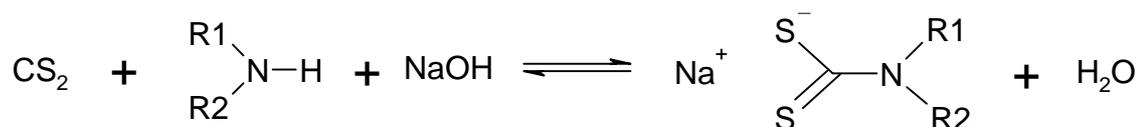


Abbildung 1.3: Bildungsreaktion der Dialkyldithiocarbamate (DTC) aus Schwefelkohlenstoff, sekundären Alkylaminen und Natronlauge.

In saurer Lösung zerfallen die DTC-Liganden zu den Ausgangsstoffen. Die Geschwindigkeit des Zerfalls ist stark abhängig vom pH-Wert, der Temperatur und der Art der Substituenten R1 und R2. Durch den Schwefel als Donoratom haben die DTC eine hohe Affinität zu Metallionen der Nebengruppenelemente. Sind die Reste R1 und R2 unterschiedlich, bilden sich cis-trans Isomere. Die Natur der Substituenten am Stickstoff entscheidet auch über die Ausbildung einer partiellen Doppelbindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff, die insbesondere bei aromatischen Resten ausgeprägt ist [41,42]. Durch die geringe Polarität lassen sich die Metall-DTC leicht mit organischen Lösungsmitteln extrahieren. Daher sind DTC-Liganden geeignet zur Anreicherung von Metallen aus wässrigen Proben [43]. Die Trennung und quantitative Analyse der Metall-DTC kann mit der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) [44] und in einigen Fällen mit der Gaschromatographie (GC) erfolgen [45,46,47]. Die Nachweisgrenzen für Metalle liegen dann im Ultraspurenbereich von einigen pgL^{-1} .

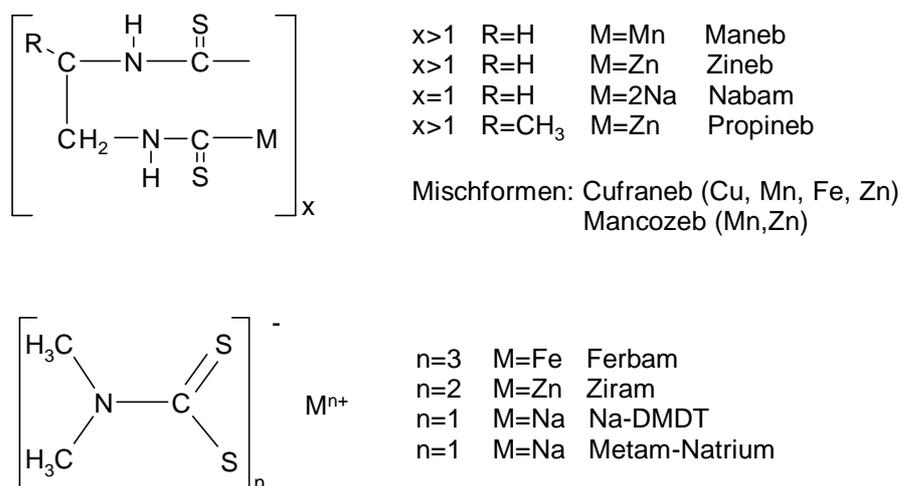


Abbildung 1.4: Struktur und Handelsnamen einiger als Fungizid bedeutsamer Dithiocarbamate.

Einige Dithiocarbamate (s. Abb. 1.4) werden im Pflanzenschutz als Fungizid oder in der Mineralölindustrie als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt [48]. Neue Untersuchungen zeigen, dass Pd-DTC dazu geeignet sind, Pd-Nanopartikel herzustellen und auch in der Medizin als Antagonisten des anti-Tumor Wirkstoffes Cisplatin fungieren [49,50,51]. Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit DTC und Aminen zeigen in neueren Untersuchungen auch eine zytotoxische Aktivität, die vielversprechend für eine Anwendung in der Krebstherapie ist [52].

1.5.3 β -Diketonate

Die Stammverbindung der β -Diketon-Liganden ist Acetylaceton (2,4-Pentandion, acac), mit dem die meisten Metalle in unpolare organische Lösungsmittel extrahiert werden können [53]. Von Acetylaceton leiten sich eine Vielzahl anderer β -Diketone durch Variation der Reste R_1 und R_2 ab.

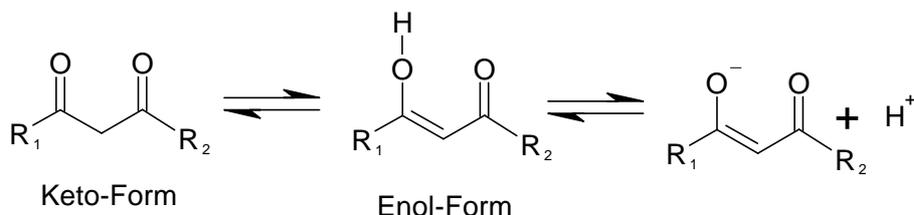


Abbildung 1.5: Keto-Enol-Tautomerie der β -Diketone.

Die β -Diketone liegen in zwei tautomeren Formen vor, der Keto- und Enol-Form (s. Abb. 1.5), wobei die Lage des Gleichgewichtes überwiegend auf der Enol-Seite liegt. Durch die Substitution der Reste R_1 und R_2 kann die Gleichgewichtslage variiert werden. Die Chelatisierung von Metallionen erfolgt ausschließlich aus der Enol-Form heraus. Die Gleichgewichtslage zwischen Keto- und Enol-Form wird durch die Reste R_1 und R_2 bestimmt, die aus Alkyl-, fluorierten Alkyl- oder Thienoylgruppen bestehen können. Das bekannteste fluorierte β -Diketon ist Hexafluoracetylaceton (hfa). Die Alkylreste können auch verzweigt und bis zu acht C-Atome lang sein. Durch Einstellung des pH-Wertes kann die Lage des Keto-Enol-Gleichgewichtes beeinflusst werden. Die Chelatbildung verläuft nur bei den Acetylacetonaten schnell mit den meisten Übergangsmetallionen. Je länger und verzweigter die Alkylrestkettenlängen sind, umso schwieriger ist die Bildung der Chelate [54]. Bei den β -Diketonaten sind Adduktbildungen mit einigen Organophosphorverbindungen bekannt [38]. Beispielsweise gelingt es mit den β -Diketonaten der seltenen Erden Addukte mit Tributylphosphat zu bilden, die dann auch eine hohe Löslichkeit in scCO_2 aufweisen [55].

1.5.4 8-Hydroxychinolinate

Bei den 8-Hydroxychinolinen (Oxinate, Ox) erfolgt die Chelatbildung über den Sauerstoff und den Stickstoff. Auch mit 8-Hydroxychinolin (Oxin) kann eine Vielzahl von Metallionen komplexiert werden, wobei einige Metalle wie Zink oder Aluminium eine starke Fluoreszenz

aufweisen und dadurch sehr empfindlich mit Fluoreszenzspektroskopie detektiert werden können [56,57].

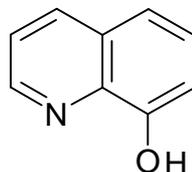


Abbildung 1.6: 8-Hydroxychinolin (Oxin).

Alle Oxinate sind farblos oder gelb gefärbt, bis auf das braun-schwarze Eisen(III)oxinat. Die Oxinate lösen sich gut in Chloroform, verlieren ihre Löslichkeit aber teilweise durch Anlagerung von Kristallwasser. Einige Oxinate bilden stabile Addukte mit Aminen und Alkoholen und können so in unpolaren Lösungsmitteln stabilisiert werden [58].

1.6 Stand der Forschung

1.6.1 Chelatlöslichkeiten

Ausschlaggebend für eine effiziente *Chelatextraktion* ist die *Chelatlöslichkeit*. Löslichkeitsdaten von Chelaten in $scCO_2$ liegen bisher nur von wenigen Autoren vor. Der überwiegende Teil der Löslichkeitsdaten für Chelate in $scCO_2$ sind auf Arbeiten der Gruppen von Wai [59,60], Erkey [61], sowie von Taylor et al. [62] zurückzuführen.

Durch vollständige oder partielle Substitution von Wasserstoff durch Fluor im Ligand kann die Löslichkeit um Größenordnungen gesteigert werden [63]. Beispielsweise ist die Löslichkeit des fluorhaltigen $Cu(hfa)_2$ verglichen mit dem nichtfluorierten $Cu(acac)_2$ um den Faktor 211 höher (bei 200 bar und 40 °C) [61]. Der durch die aufwändige Herstellung der fluorierten Liganden verursachte hohe Preis macht einen kommerziellen Einsatz dieser Ligand-Gruppe nicht tragbar. Zudem sind die fluorierten Liganden umweltunverträglich und erzeugen dadurch zusätzlich hohe Entsorgungskosten. Ein Überblick über die Löslichkeiten der wichtigsten Chelatgruppen ist in Tabelle 1.3 zusammengestellt. Bei den nichtfluorierten Chelaten zeigen die β -Diketonate des 2,2,6,6-Tetramethylheptandions (thd) hohe Löslichkeiten im Bereich von ca. $0,6 \dots 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol kg}^{-1}$ bei 200 bar und 40 °C. Die Löslichkeit der dreifach koordinierten Metallionen, z. B. des

Cr(thd)₃ ist dabei etwa um den Faktor 100 höher als entsprechende zweifach koordinierte Metallionen.

Tabelle 1.3: Literaturwerte ausgewählter Chelatlöslichkeiten [26,9].

Chelat	Druck in bar	Temperatur in °C	Löslichkeit in molL ⁻¹
Ni(Diethyldithiocarbamat) ₂	100	50	8,5·10 ⁻⁷
Ni(Trifluorethyldithiocarbamat) ₂	100	50	7,2·10 ⁻⁴
Zn(Dihexyldithiocarbamat) ₂	100	60	2,1·10 ⁻⁴
Cu(acac) ₂	103	40	8,0·10 ⁻⁶
Cu(hfa) ₂	100	40	2,2·10 ⁻³
Cu(thd) ₂	100	40	6,2·10 ⁻⁵
Cr(acac) ₃	103	40	1,7·10 ⁻⁵
Cr(thd) ₃	103	40	4,0·10 ⁻³
UO ₂ (NO ₃) ₂ · 2TBP	101	40	3,0·10 ⁻³

Die meisten Chelate aus der Gruppe der Acetylacetonate und der Oxinate haben nur kleine Löslichkeiten im Bereich von 10⁻⁸...10⁻⁶ molkg⁻¹ [9]. Die Löslichkeit von Palladium(II)-, Rhodium(III)- und Blei(II)-Diisopropyldithiocarbamat bei verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen von Palladium- und Rhodiumchelaten wurden an einigen Beispielen bisher nur von A. Wolf gemessen [64].

Prinzipiell wird beobachtet, dass der Einfluss des Zentralions auf die Löslichkeit gering ist, weil die Solvent-Solvens-Wechselwirkung primär durch die „Ligandenatmosphäre“ und die Koordinationszahl des Ions bestimmt wird. Die Löslichkeiten der Chelate mit gleichen Liganden und gleichen Koordinationspolyedern bei verschiedenen Zentralionen sind daher ähnlich [65].

Organophosphorliganden:

Sehr hohe Löslichkeiten in scCO₂ werden durch die Chelatbildung mit (schwefelhaltigen) Organophosphor-Liganden erzielt, die sich selbst auch nahezu unbegrenzt in scCO₂ lösen [66,67]. Zu dieser Gruppe von Liganden gehören die in Abbildung 1.7 angegebenen phosphororganischen Verbindungen. Die Löslichkeit des Kupferchelates mit Cyanex-302 bei 300 bar und 60 °C liegt zum Beispiel bei 7,8 gL⁻¹ [68]. Die Säurestabilität dieser Liganden ermöglicht es auch, Metallionen aus stark saurer Lösung zu extrahieren. Das bekannteste Extraktionsverfahren mit Organophosphorverbindung ist die Extraktion von Uranyl- und

Thorium-Ionen mit Tributylphosphat (TBP) aus konzentrierter Salpetersäure, das von Wai et al. ausführlich untersucht und als US-Patent (Purex-Verfahren) angemeldet ist [69,70]. Die Extraktion von Palladium, Platin und Gold aus konzentrierter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure mit schwefelhaltigen Organophosphorverbindungen gelingt hier quantitativ, jedoch wird bisher nur die Extraktion der Metalle im μg -Bereich beschrieben [71,72].

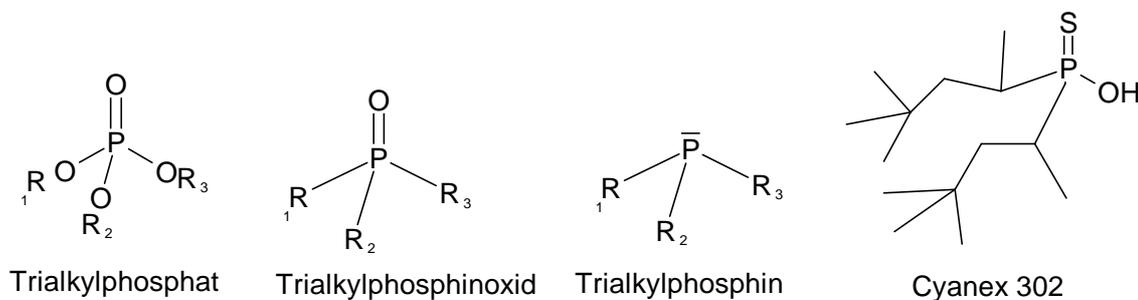


Abbildung 1.7: Geeignete Organophosphor-Liganden für die Edelmetallextraktion.

Eine weitere Ligand-Gruppe zur selektiven Metallextraktion mit scCO_2 sind (fluorierte) Kronenether und Calixarene [73]. Mit der gezielten Synthese dieser makrozyklischen multidentalen Liganden ist es möglich, Hohlräume (Kavitäten) zur Chelatbildung genau dem Radius der Metallionen anzupassen [74]. Dadurch kann eine hohe Metall-Selektivität bei der Extraktion erzielt werden. Zum Beispiel gelingt es selektiv Gold(III)-Ionen aus wässriger Lösung mit Thioharnstoffkalix[4]arenen zu extrahieren [75]. Der Nachteil ist hier allerdings ein hoher Aufwand zur Synthese der Liganden. Zudem können die Liganden nicht vollständig und nur umständlich von den Metallen getrennt werden. Diese Ligandengruppe ist daher nicht für die Extraktion von Chelaten im Gramm-Maßstab geeignet.

Es ist auch bekannt, dass die Einführung eines neutralen Liganden in die Koordinationssphäre eines Chelates und der Austausch von Wassermolekülen die Löslichkeit deutlich erhöhen kann. Umland et al. [56] erkannten, dass geringfügige Zusätze an Alkylaminen oder Alkoholen die Löslichkeit von Magnesiumoxinat, Zinkoxinat oder Cadmiumoxinat in Chloroform verbessern. Die zunächst tetraedrisch koordinierten zweiwertigen Metalle zeigen durch Addition von Wassermolekülen eine Tendenz in oktaedrische Komplexe überzugehen. Die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wird dadurch sehr klein. Werden die Wassermoleküle nun durch Amine oder Alkohole substituiert, ist eine deutliche Stabilisierung in unpolaren Lösungsmitteln festzustellen.

Synergien bei der Extraktion von Palladium- und Rhodiumchelaten mit überkritischen Fluiden sind bisher nicht bekannt, obwohl es zahlreiche Flüssig-flüssig-Extraktionsmethoden gibt, mit

denen die Edelmetalle selektiv in unpolare Lösungsmittel extrahiert werden können [76,77,78]. Nach diesen Erkenntnissen muss bei Chelaten, die Wassermoleküle in der Solvenshülle enthalten, eine Lewis-Base zugefügt werden, die unpolare Wassermoleküle verdrängt und damit die Polarität der Chelate verringern kann.

1.6.2 Synergien bei der Chelatextraktion

Ein Synergismus liegt dann vor, wenn mindestens zwei unabhängige Faktoren eine Zielgröße in dem Maße verändern, wie es keiner der einzelnen Faktoren alleine oder die Summe der Faktoren im Stande wären. Es handelt sich um eine gegenseitige Verstärkung der Einzelfaktoren [79].

Welche synergetischen Effekte sind bei der Chelatextraktion bekannt?

Synergien bei der Metallextraktion sind bisher nur von einigen Ligand- und Chelatgruppen bekannt und wurden zuerst bei der Flüssig-flüssig-Extraktion beobachtet [38,80]. Lange bekannt sind synergetische Effekte bei der Extraktion einiger Lanthaniden und Actiniden durch Gemische von β -Diketonen und neutralen Estern der Phosphorsäure, die dann später auch auf die Extraktion mit $scCO_2$ übertragen wurden [70]. Beispielsweise kann die Extrahierbarkeit von Praseodym und Neodym mit Thenoyltrifluoraceton in Kerosin um den Faktor 60...100 gesteigert werden, wenn Tributylphosphat zugesetzt wird [81]. Die synergistische Flüssig-flüssig-Extraktion der seltenen Erden wurden mit Mischungen aus Cyanex-301 [Bis(2,4,4-trimethylpentyl)-dithiophosphinsäure] und Trialkylphosphinoxid untersucht [82]. Spezielle Synergien wurden auch bei der Flüssig-flüssig-Extraktion mit binären Mischungen aus verschiedenen Phosphonsäureestern und Tri-n-octylphosphinoxid festgestellt [83].

Besonders gut untersucht sind Synergien zwischen β -Diketonaten und elektronenreichen Zweitliganden. Zum Beispiel zeigen Eisen(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexe der fluorierten β -Diketone und verschiedenen Schiff-Basen bei geeigneter Kombination eine synergetische Extrahierbarkeit in unpolare Lösungsmittel [80].

Auf dem Gebiet der Extraktion von Rhodium- und Palladium mit unpolaren Lösungsmitteln sind einige Flüssig-flüssig-Extraktionsverfahren auf der Basis von Organophosphorverbindungen bekannt, deren Übertragbarkeit auf die Extraktion mit $scCO_2$ noch zu prüfen sind. Ein Synergismus bei der Flüssig-Extraktion von Palladium(II) liegt bei Mischungen aus 5,8-Diethyl-7-hydroxy-6-dodecanon-oxim (LIX 63) und Aliquat 336 (Tricaprylmethylammoniumchlorid) vor [84]. Neuere Untersuchungen zeigen, dass speziell Rhodium(III) mit Tributylphosphat oder Kelex 100 (7-[4-Ethyl-1-methyloctyl]-8-chinolinol) bei Zusatz von Zinn(II)chlorid selektiv von Platin und Palladium aus salzsaurer Lösung extrahiert werden kann [85,86]. Ein neuer

Synergismus bei der Flüssig-flüssig-Extraktion von Rhodium(III) mit Trichloressigsäure wurde von Hossain und Honja beobachtet [87].

1.6.3 Überkritische Fluid Extraktion aus wässriger Lösung

Die selektive Schwermetallchelate-Extraktion mit überkritischen Fluiden direkt aus wässriger Lösung ist ein aktuelles Forschungsgebiet. In dem Review von C. Erkey sind die bisherigen Erkenntnisse und Probleme zu diesem Thema zusammengetragen [88]. Die Extraktion von β -Diketonaten, DTC oder der Oxinate des Rhodiums und Palladiums aus wässriger Lösung mit Kohlendioxid werden bislang nicht in der Literatur beschrieben.

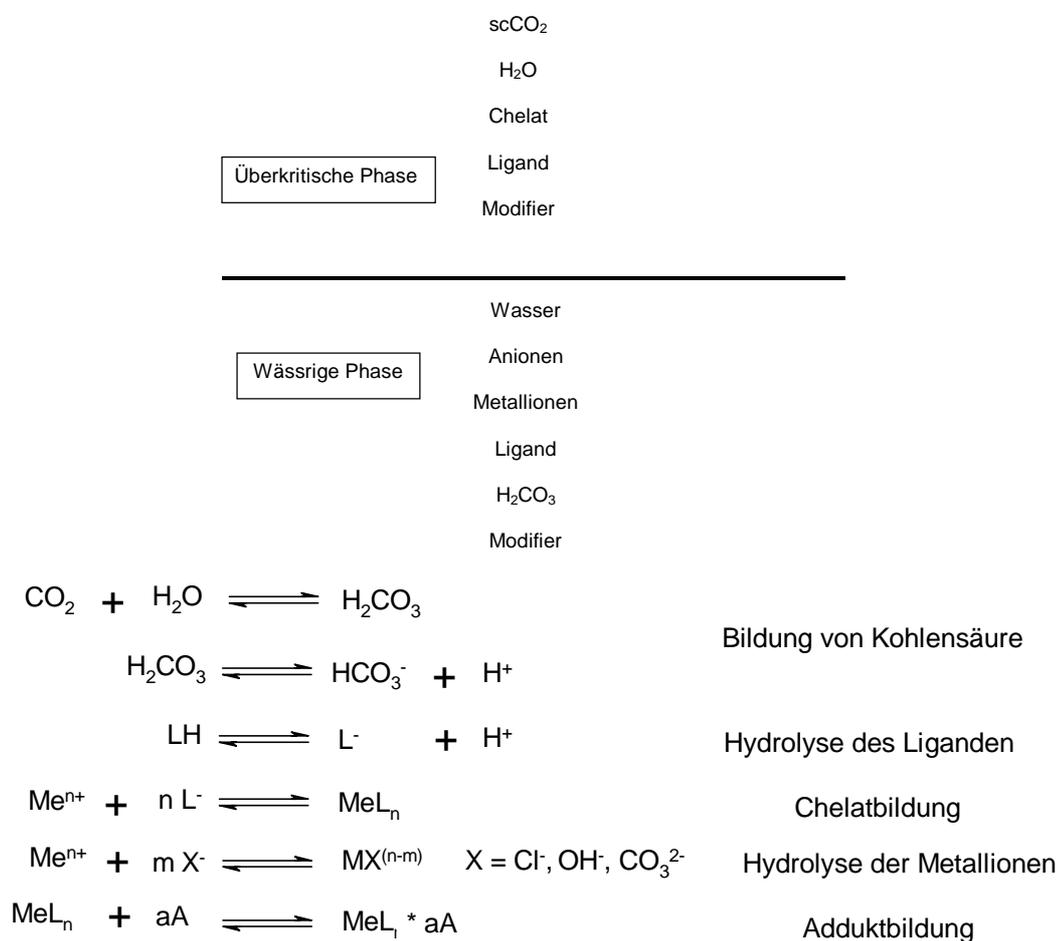


Abbildung 1.8: Reaktions- und Phasengleichgewichte bei der SFE mit Kohlendioxid aus wässriger Lösung.

Die nur schwer zu beschreibenden Bedingungen, die bei der Extraktion von Molekülen aus wässriger Lösung auftreten, werden durch das dynamische Multikomponenten-Phasensystem

verursacht [89,90]. In Abb. 1.8 ist dargestellt, welche Gleichgewichte bei der SFE von Metallchelaten wechselwirken können.

Gut beschrieben sind bisher nur die Gleichgewichte, die bei der SFE von Metallen mit Kronenethern oder den Organophosphorverbindungen aus wässriger Lösung auftreten [91,92]. Meist wird Wasser bei der SFE von biologischem Material, wie Pflanzenteilen oder Bodenproben, entfernt oder an Trocknungsmittel gebunden. Dadurch, dass sich Wasser in der überkritischen Phase lösen kann und sich auch in der wässrigen Phase als Kohlensäure löst, sind zahlreiche Nebenreaktionen mit Chelaten und Liganden denkbar. Ein wichtiger Faktor bei der Chelatbildung spielt der pH-Wert der wässrigen Lösung, insbesondere bei der Bildung der β -Diketonate, deren Bildung von der Lage des Keto-Enol Gleichgewichtes abhängt. Der pH-Wert von Wasser wird durch den Kontakt mit überkritischem Kohlendioxid, je nach Druck- und Temperaturverhältnis, auf einen Wert < 4 abgesenkt [93,94]. Dies führt zur Zersetzung einiger Dithiocarbamat Liganden und Chelate, was die Zugabe eines pH-Puffers notwendig macht. Für Anwendungen der SFE zur effizienten Chelatextraktion direkt aus wässrigen Lösungen besteht daher noch ein hoher Forschungsbedarf [95].

1.7 Aufgabenstellung und Lösungsstrategie

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Wege zu finden, die Löslichkeit von ausgewählten Palladium- und Rhodiumchelaten in $scCO_2$ zu steigern, damit eine Trennung oder Anreicherung der Edelmetalle durch die überkritische Fluid-Extraktion als Chelate erzielt werden kann. Es sollen die Grundlagen für ein umweltfreundliches und wirtschaftliches Extraktionsverfahren für die Wiedergewinnung von Rhodium und Palladium geschaffen werden.

Im Vordergrund stehen dabei Chelate der Edelmetalle Rhodium und Palladium mit den Liganden 8-Hydroxychinolin (Ox), Acetylaceton (acac) sowie Derivate der Dialkyldithiocarbamate (DTC). Die einzusetzenden Chemikalien sollen preiswert, umweltfreundlich und leicht zu handhaben sein.

Zur quantitativen Analyse und zur Charakterisierung der Chelate und der Chelat-Extrakte sollen vorwiegend Methoden mit HPLC, UV-VIS-Spektroskopie, Flammen-AAS und ICP-OES entwickelt werden.

Für die Untersuchungen ist es erforderlich, eine geeignete Hochdruck-Extraktionsapparatur aufzubauen, mit der das Extraktionsverhalten mit $scCO_2$ auch aus flüssigen Proben untersucht werden kann. Die überkritische Fluid-Extraktion der reinen Chelate und der Einfluss von synergetisch wirksamen Substanzen auf die Extraktionsausbeuten der Chelate soll verglichen werden.

Lösungsstrategie:

Die Verbesserung der Löslichkeit der Chelate in $scCO_2$ soll durch die synergetische Wechselwirkung mehrerer Einzelfaktoren erzielt werden:

- Einfluss der Ligandstruktur
- Einfluss von Druck und Temperatur
- Einfluss von Zusatzstoffen

2 Apparaturen und Analysemethoden

2.1 Apparatur zur Chelatextraktion

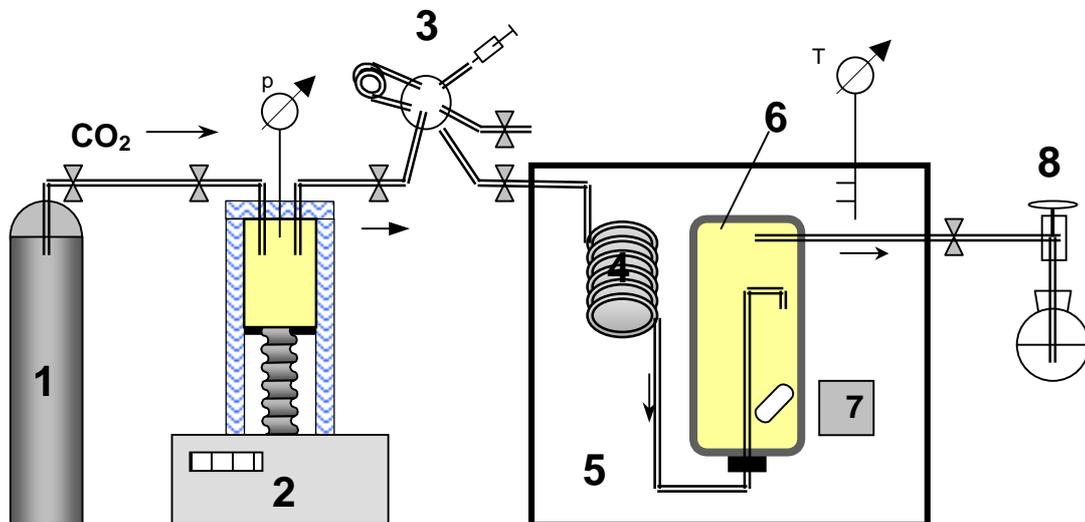


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Apparatur zur Chelatextraktion mit überkritischem Kohlendioxid. (1: Gasflasche mit CO₂ 2: ISCO 260 D Spritzenpumpe 3: Schaltbares Injektionsventil 4: Vorwärmerschleife 5: GC-Ofen 6: Extraktionszelle 7: Magnetrührer mit Rührstab 8: beheizter Restriktor mit Vorlage).

Für die Extraktionsversuche mit scCO₂ wurde eine ISCO 260 D-Spritzenpumpe zur Erzeugung des überkritischen Zustandes eingesetzt (s. Abb. 2.1). Verwendet wurde Kohlendioxid mit der Reinheit 99,9998 % (4.8) der Firma Messer-Griesheim aus 50 L Gasflaschen ohne Steigrohr mit einem Fülldruck von ca. 100 bar. Der Mantel des Spritzenkopfes kann mit Wasser auf ca. 10 °C gekühlt und damit gasförmiges Kohlendioxid einkondensiert werden. Im Füllvolumen der Spritze von 266 mL wird das flüssige Kohlendioxid eingefüllt und auf den gewünschten Druck komprimiert. Mit einem Hochdruck-Nadelventil wird dann das flüssige Kohlendioxid in die vorgewärmte SFE-Zelle eingelassen. Vor der SFE-Zelle befindet sich ein sechs-Wege-Injektorventil (Firma Rheodyne) mit einer Probenschleife von 0,5 mL. Damit können verschiedene Zusatzstoffe gegebenenfalls direkt in das flüssige Kohlendioxid injiziert und damit zusätzlich in die SFE-Zelle transportiert werden. Eine Vorwärmerschleife von 1 m Länge und die SFE-Zelle befinden sich in einem regulierbaren Umluft-Wärmebad. Die Temperatur kann im Bereich von 25...300 °C eingestellt werden.

Mit der elektronischen Steuerung der ISCO-Pumpe ist es auch während des Extraktionsverlaufes möglich, durch das Nachfördern von scCO₂ den Druck im System konstant zu halten. Der Gasfluss kann bei dynamischer Extraktion am LCD-Display der Steuereinheit abgelesen und

gegebenenfalls am Restriktorventil mit einem Handrad auf einen konstanten Wert reguliert werden.

Extraktionszelle:

Für die SFE Experimente wurde eine eigenkonstruierte Hochdruck-Extraktionszelle mit dem Füllvolumen von 55 mL aus rostfreiem Edelstahl eingesetzt. Extraktionen mit scCO_2 können damit auch aus flüssigen Phasen vorgenommen werden. Dazu wurde eine Edelstahl-Kapillare (1/16“ ä. D. , 0,6 mm i.D.) von der Unterseite in die SFE-Zelle eingeführt. Überkritisches Kohlendioxid kann mit dieser Konstruktion in das freie Volumen über der flüssigen oder festen Phase eingefüllt werden. Die am Boden der Zelle befindliche Probe befindet sich dann an der Phasengrenze im Kontakt mit dem überkritischen Fluid. Der Rückfluss von Probenmaterial in die Einlasskapillare kann durch diese Konstruktion verhindert werden. Am oberen Ende der Zelle ist die Kapillare zur Ableitung des scCO_2 angebracht. In der Extraktionszelle befindet sich ein Magnetrührstab, der für einen besseren Kontakt der überkritischen Phase mit der Probe sorgt. Der elektrische Rührmotor befindet sich direkt neben der Extraktionszelle im Wärmebad des Ofens und kann nur bis 80°C im Dauerbetrieb eingesetzt werden. Bei Temperaturen über 80°C wurde dann mehrmals nur für jeweils 30 s vor der Extraktion gerührt.

Die Extraktionszelle wurde nach jeder Extraktion mehrmals mit destilliertem Wasser und Aceton gereinigt und dann getrocknet. Wenn sich Ablagerungen durch Zersetzung von Chelaten an der Zelloberfläche bildeten, wurde die Zelle 30 min mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt und dann mehrmals mit entionisiertem Wasser ausgespült.

Ein störanfälliger Bauteil der Apparatur ist die Restriktoreinheit, weil hier Druckdifferenzen von bis zu 400 bar und Fließraten von einigen mLmin^{-1} reguliert werden müssen. Die zuvor im überkritischen Fluid gelösten Chelate fallen an dieser Schnittstelle bei der Expansion des Kohlendioxids als Feststoff an. Zudem scheidet sich Trockeneis durch die Abkühlung des Kohlendioxids aufgrund der quasiadiabatischen Expansion ab. Für die Flussregulation am besten geeignet erwies sich ein zweiwege Nadelventil (Valco), das von außen mit einem regulierbaren Heizband auf ca. 100°C erwärmt wird. Dadurch, dass sich bei der Expansion des Kohlendioxids hinter der Kapillaren Feststoffe abscheiden, kann es schnell zu Verstopfungen hinter dem Restriktor oder dem Nadelventils kommen. Dann wurde die Auslasskapillare hinter dem Restriktionsventil mit Aceton durchspült oder durch Ausglühen mit dem Bunsenbrenner gereinigt.

Das expandierende gasförmige Kohlendioxid wird durch eine Vorlage mit Aceton, Methanol oder Chloroform geleitet, in der sich die extrahierten Chelate anreichern können.

Löslichkeitsbestimmung von Chelaten mit der dynamischen Extraktionsmethode:

Mit der dynamischen Extraktionsmethode kann die Löslichkeit von Feststoffen in scCO_2 bestimmt werden [26,96]. Dazu wird die Extraktionszelle mit einem Überschuss an Probesubstanz gefüllt, auf die gewünschte Temperatur gebracht und mit flüssigem Kohlendioxid gefüllt. Dann wird die Extraktionszelle temperiert ($T > T_K$) und der Druck ($p > p_k$) durch Komprimierung des Kohlendioxid eingestellt. Der Kontakt von Feststoff und überkritischer Phase und die Durchmischung des Solvens wird durch einen Magnetrührstab in der Extraktionszelle verstärkt. Die Zelle wird bei konstantem Druck und konstanter Temperatur für mindestens 30 min bis zur Gleichgewichtseinstellung unter konstanten Bedingungen ohne Fluss belassen. Daraufhin wird das Auslassventil am Restriktor geöffnet und eine Fließrate des scCO_2 von $1 \dots 4 \text{ mLmin}^{-1}$ eingestellt, was einem Gasvolumen von ca. $0,5 \dots 2,0 \text{ Lmin}^{-1}$ Kohlendioxid bei Normaldruck entspricht. Das expandierende Kohlendioxid wird durch eine Vorlage mit ca. 50 mL Aceton geleitet, in der sich die extrahierte Probe löst. Nach dem Abdampfen des Acetons und Trocknen der festen Extrakte im Exsikkator über Kiesegel bei Raumtemperatur wird die Extraktionsausbeute gravimetrisch bestimmt. Alternativ konnte die Bestimmung direkt in methanolischer Lösung mit UV-VIS-Spektroskopie oder mit der Flammen-AAS durchgeführt werden. Die Löslichkeit der Probe berechnet sich dann aus dem Quotienten der Stoffmenge an extrahierter Substanz und dem Volumen an scCO_2 , das für die Extraktion eingesetzt wurde.

2.2 Apparatur zur Bestimmung von Chelatlöslichkeiten mit der Aliquot-Methode

Zur genauen Bestimmung der Löslichkeiten von Chelaten in scCO_2 wurde eine zweite Apparatur eingesetzt. Diese Apparatur bestand im Kern aus einer modifizierten Suprex MPS 225 SFE-Apparatur (Suprex Corp. Pittsburgh, PA), die durch ein Mehrwegeventil-Schaltssystem modifiziert wurde. Die Komprimierung von flüssigem Kohlendioxid erfolgt hier auch mit einer Spritzenpumpe. In die Extraktionszelle (10 mL, Keystone Scientific, Bellfonte, PA) aus Edelstahl werden etwa 100 mg mikrokristalliner Chelat eingewogen. Im Ofenraum wird die Extraktionszelle mit Edelstahlkapillaren (1,6 mm ä.D. \times 0,76 mm i.D.) an das Pumpensystem angeschlossen. Die Verschraubungen der Zelle sind mit Edelstahlfritten ausgestattet, so dass kein Feststoff in die Kapillare gelangen kann. Die mit dem Chelat gesättigte überkritische Phase kann dann durch ein regulierbares Auslassventil unter isobaren Bedingungen mit einer geringen Fließrate von ca. $0,1 \text{ mLmin}^{-1}$ abgelassen werden.

Ein Aliquot der mit Chelat gesättigten überkritischen Phase wird in einer Probenschleife durch ein Schaltventil von dem übrigen System abgetrennt (s. Abb. 2.2). Dadurch kann ein genau definiertes Volumen ($V_A = 2,1 \text{ mL}$) des mit Chelat gesättigten scCO_2 vom Rest des Systems abgezweigt und dann die darin gelöste Stoffmenge quantifiziert werden. Das abgekühlte Kohlendioxid in der Probenschleife wird darauf durch vorsichtige Expansion abgelassen. Die Probenschleife wird mit Chloroform (HPLC-Pumpe) durchgespült, damit die Chelatreste in der Probenschleife quantitativ in einem Messkolben aufgefangen werden. Die Bestimmung der gelösten Chelatmenge und damit der Chelatlöslichkeit erfolgt hier mit UV-VIS-Spektroskopie. Die Chelatlöslichkeit S in molL^{-1} kann dann gemäß Gleichung 2.1, die sich aus dem Lambert-Beer-Gesetz ergibt, aus der gemessenen Chelatextinktion E_λ , dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε_λ des Chelates, der Küvettdicke d und dem Volumenverhältnis von Messlösung V_M und des Aliquot-Volumens V_A berechnet werden:

Gleichung 2.1:

$$S = \frac{E_\lambda}{\varepsilon_\lambda d} \frac{V_M}{V_A}$$

- E_λ = gemessene Extinktion bei der Wellenlänge λ
- ε_λ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ
- d = Schichtdicke der Küvette
- V_A = Volumen des Aliquots
- V_M = Volumen der Messlösung

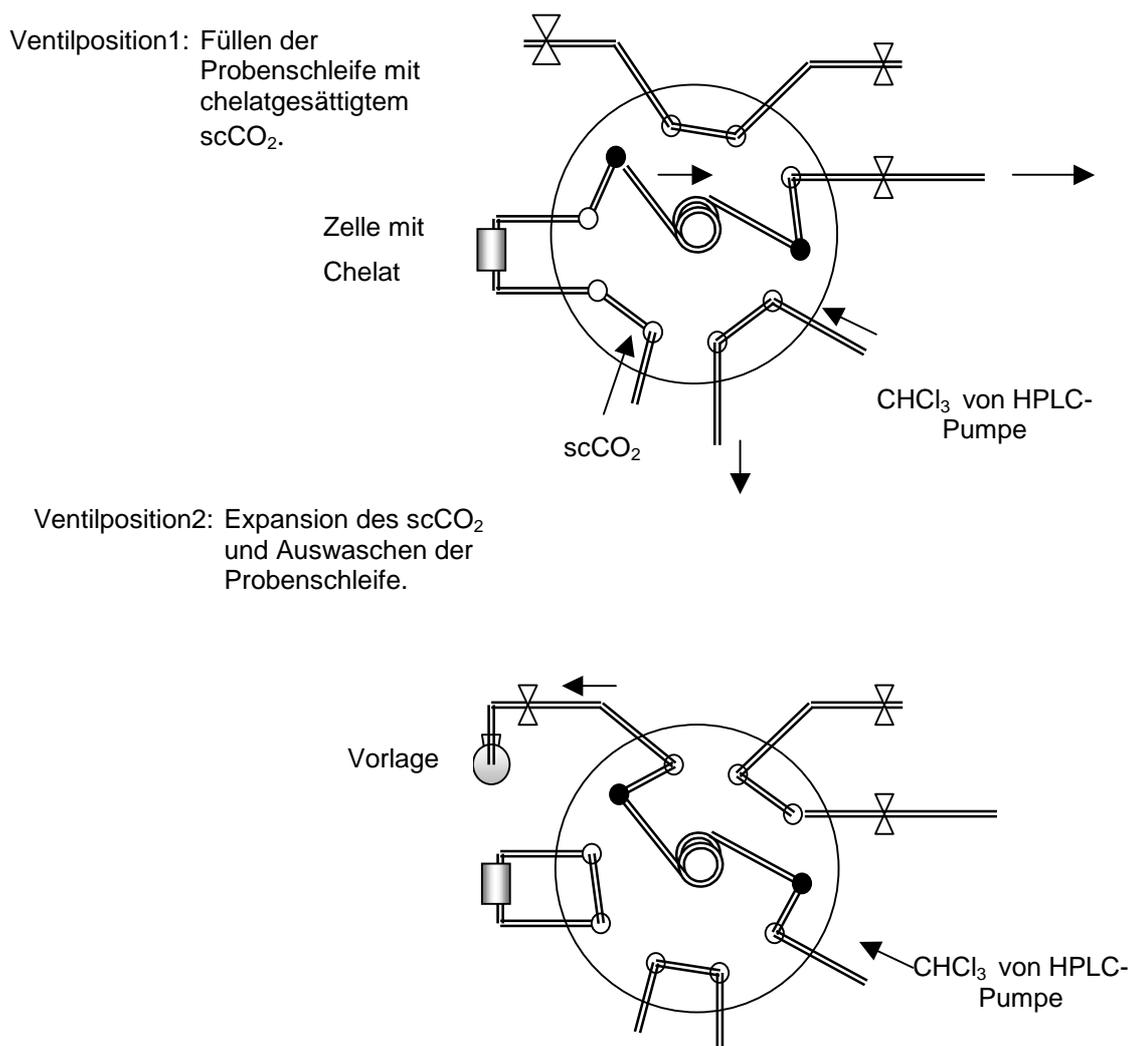


Abbildung 2.2: Ventilschaltungen für die Löslichkeitsbestimmung von Chelaten mit der Aliquot-Methode.

2.3 Analysemethoden für Palladium- und Rhodium

2.3.1 Problematik der Chelatanalytik

Die hohe Stabilität der Chelate einerseits und die Neigung der Edelmetallionen die Oxidationsstufe (0) einzunehmen andererseits haben zur Folge, dass die Rhodium- und Palladiumquantifizierung zunächst nur mit einem aufwändigen alkalischen oder sauren oxidativen Aufschluss möglich ist [97]. Dazu ist es notwendig, die extrahierten Chelate zunächst zu trocknen, aufzuschließen und dann zu quantifizieren. Dabei treten, wie bei jedem Analysenschritt, zusätzlich Fehler auf, welche die Präzision der Analyse vermindern können. Eine Alternative dazu ist die Messung der Chelatextrakte mit UV-VIS-Spektroskopie. Sie ermöglicht eine zerstörungsfreie und präzise Analyse in organischen Lösungsmitteln ohne einen zusätzlichen Analysenschritt, ist aber nicht elementselektiv und nicht robust gegen

Matrixeinflüsse [38]. Eingesetzt werden kann die Quantifizierung der Chelatextrakte mit UV-VIS-Spektroskopie daher nur bei der Extraktion reiner Chelate.

Folgende Methoden zur Quantifizierung der Chelatextrakte wurden eingesetzt:

- *Gravimetrische Bestimmung*

Wird die Extrahierbarkeit reiner Chelate untersucht, werden auch nur reine Chelate in der Extraktionsvorlage gesammelt. Dies kann mit der HPLC-Reinheitsanalyse der Extrakte überprüft werden. Nach der Trocknung kann die Menge an extrahiertem Chelat gravimetrisch präzise bis hinunter zu $1,0 \pm 0,1$ mg bestimmt werden.

- *Messung der in Methanol gelösten Chelate mit der Flammen-AAS*

Werden Chelatgemische oder Gemische aus Chelat und Synergisten extrahiert, erfolgt eine selektive Analyse der Metalle mit der Flammen AAS [98]. Eine Teilprobe (20 μ L) der Extrakte wird einer HPLC-Reinheitsanalyse unterworfen. Aus den bestimmten Metallmengen kann dann die extrahierte Chelatmasse und die Löslichkeit berechnet werden.

2.3.2 Chelatanalytik mit Flammen-AAS in methanolischer Lösung

Zur Verfügung stand ein Hitachi 180-70 Flammen AAS mit Brenngasgemischen aus Acetylen (99,9996 %) und Luft. Es wurde eine scharf oxidierende Flamme mit einem Acetylendruck von 0,2 bar und einem Luftdruck von 1,6 bar gewählt. Die Ansaugrate des Zerstäubers lag dann für destilliertes Wasser bei ca. 4 mLmin⁻¹. Standardlösungen wurden aus zertifizierten Rhodium- und Palladium-AAS Standardlösungen (Fluka) mit einer Metallkonzentration von 1000 ppm in rektifiziertem Methanol angesetzt [99]. Es zeigte sich dabei, dass insbesondere die Palladium-Standardlösungen in Methanol nur dann in Lösungen über einen Zeitraum von 24 h stabil waren, wenn ein Standard aus Palladium(II)chlorid in 10 % Salzsäure verwendet wurde. Wahrscheinlich wird in salzsaurer Lösung durch die Bildung der Palladium-Chlorokomplexe $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ eine Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) verhindert oder verlangsamt. Die Elementkonzentrationen der Standardlösungen richtet sich nach dem Gehalt der Analysen und der gewählten Messmethode. Durch geeignete Wahl der Instrumentenparameter war eine Kalibrierung im Konzentrationsbereich von 0,5...150 mgL⁻¹ möglich. Eine lineare Kalibrierfunktion wurde im Bereich bis zu 15 mgL⁻¹ angewendet und oberhalb von 15 mgL⁻¹ eine polynomische Kalibrierfunktion zweiten Grades. Einzelheiten zur Kalibrierung und Validierung der AAS-Messungen werden im Anhang A6 angegeben. Die Wahl der Pd-Elementlinie richtete sich nach

dem Elementgehalt der Analysen. Lag die Pd oder Rh-Konzentration im Bereich von 10...100 mgL⁻¹, wurde nicht die intensivste Elementlinie ausgewählt, sondern jeweils eine intensitätsschwächere (Tabelle 2.1). Die Metallanalyse von gelösten Chelaten in halogenhaltigen Lösungsmitteln führte bei der AAS zur Löschung der Flamme.

Tabelle 2.1: AAS-Instrumentenparameter für die Pd- und Rh-Bestimmung in methanolischer Lösung.

Element	Wellenlänge (lineare Kalibrierung 0...10 mgL ⁻¹)	Wellenlänge (polynom. Kalibrierfunktion 10..100 mgL ⁻¹)	Luftdruck	Acetylen- druck
Pd	247,6 nm	340,5 nm	1,6 bar	0,2 bar
Rh	343,5 nm	365,0 nm	1,6 bar	0,2 bar

2.3.3 Chelatanalytik mit on-line HPLC-AAS-Kopplung und AAS-Fließinjektion

Die Kopplung der Flammen-AAS mit einem vorgeschalteten RP-HPLC-Trennsystem (vgl. Kapitel 5) ermöglichte die elementspezifische Detektion von Palladium und Rhodium in chromatographisch getrennten Chelaten oder eine Metallanalyse von den in Methanol gelösten Chelaten durch direkte Fliessinjektion (vgl. Kapitel 5). Die Chelatlösungen wurden dabei durch ein schaltbares Injektionsventil in den Eluentenstrom injiziert und zur Flamme transportiert. Durch die starke Verdünnung der Probelösung bei der HPLC können jedoch nur konzentrierte Chelatlösungen nach der HPLC-Trennung on-line detektiert werden (vgl. Abbildung 2.3).

Bei verdünnten Chelatlösungen kann der Metallgehalt der Chelate besser durch die Fliessinjektion bekannter Probenvolumina (ca. 10...100 µL) bestimmt werden. Die Kalibrierung der AAS erfolgt dann durch die Injektion verschiedener Volumina von Standardlösungen und der zeitabhängigen Aufzeichnung der Flammen-Absorption. In Abbildung 2.4 a)+b) sind die Absorptionssignale von Standardlösungen und eine repräsentative Kalibriergerade der Fliessinjektionsmethode dargestellt. Detaillierte Ergebnisse zur Methodvalidierung (Kalibriergeraden, Verfahrenskenndaten) werden in Abschnitt 2.4 und im Anhang A6 angegeben.

Weitergehende Untersuchungen zur Metallanalyse von Chelaten mit der Fließinjektionsmethode und die Optimierung des Analyseverfahrens wurden von Frau M. Gomes zusammengefasst [100,101].

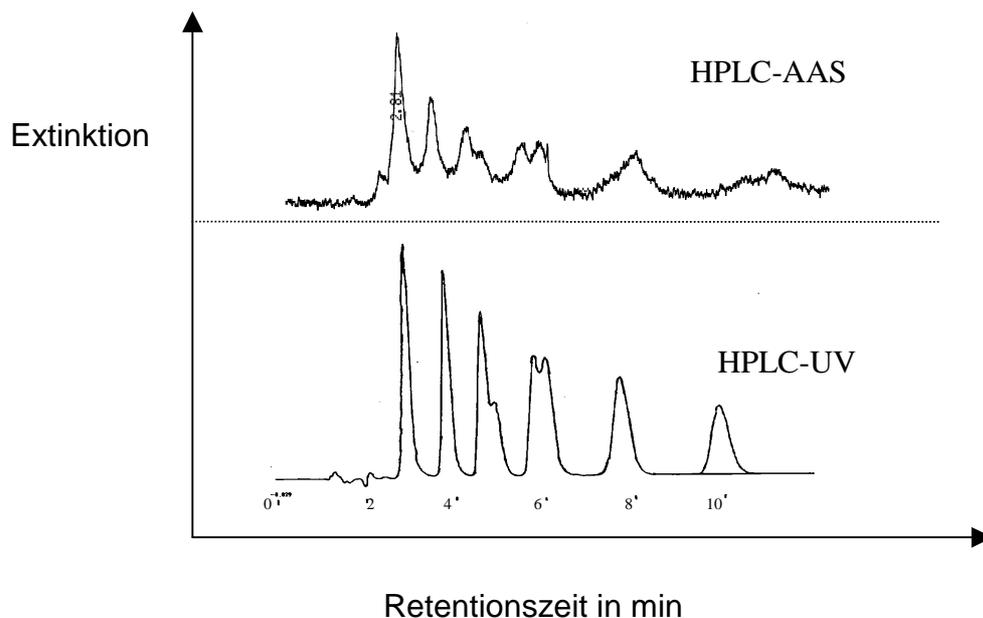


Abbildung 2.3: Vergleich der Chromatogramme von Pd-DTC ($C_2...C_5$) mit on-line AAS- und UV-Detektion. (Oben: AAS-Detektion, Fließrate $0,5 \text{ mLmin}^{-1}$. Unten: UV-Detektion, Fließrate $0,8 \text{ mLmin}^{-1}$. Eluent: Methanol/Wasser (90/10). Injektionsvolumen: $20 \mu\text{L}$ Chelatgemisch in Chloroform)

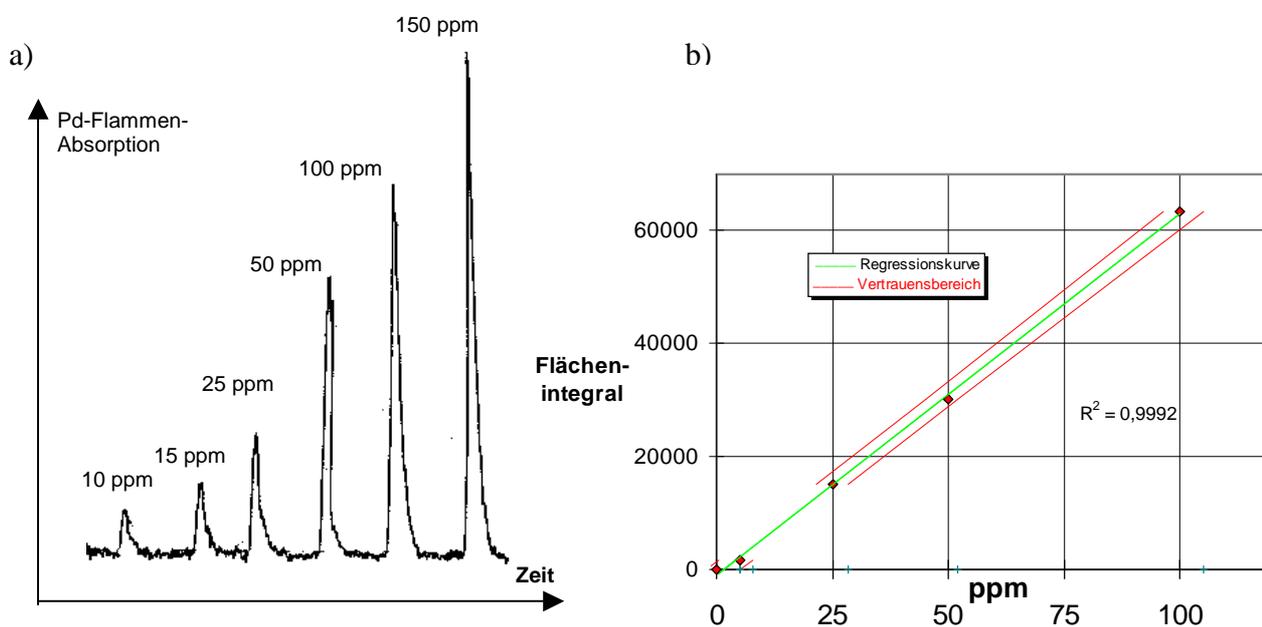


Abbildung 2.4: a) Flammen-AAS nach Fließinjektion von Pd-Standardlösungen in verd. HNO_3 . Injektionsvolumen: $20 \mu\text{L}$. Fließrate 2 mLmin^{-1} . b) Repräsentative Kalibrierkurve mit Vertrauensbereich ($P = 99 \%$).

2.3.4 Metallanalytik mit ICP-OES

Für die Metallanalysen von Königswasserauflösungen der Chelate, der Realproben und Multielement-Lösungen oder für die Überprüfung von Elementstandardlösungen wurde ein sequentielles Leeman-Labs ICP-OES-Gerät mit V-Spalt Zerstäuber und Scott-Sprühkammer eingesetzt (ICP-OES: Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissions-Spektroskopie). Kalibrier- und Verfahrenskenndaten für die Rhodium- und Palladiumbestimmung sind im Anhang A6 angegeben [102].

2.3.5 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Es wurden zwei HPLC-Systeme eingesetzt:

System A:

- Niederdruck-Gradienten HPLC Merck L-6200 A, L-5205 Säulenofen
- Rheodyne 7125 Injektionsventil mit 20 µl Probenschleife
- Applied Bio Systems 783 A UV-Detektor
- StarChrom Software Version 4.06 von Varian

System B:

- Isokratische Elution, HPLC Pumpe der Firma Bischoff
- Gilson Autosampler 231 XL Pipettierroboter mit Injektionssystem (20 µL) und Steuerungssoftware
- Spectrafocus „scanning“ UV-VIS-Detektor (200...400 nm) der Firma Spectra Physics
- Chromatographiesoftware Spectra-System PC 100 von Spectra Physics

HPLC-System A wurde vorwiegend zur Reinheitsprüfung von Chelaten und zur Optimierung der Stofftrennung eingesetzt. Mit HPLC-System B, das erst gegen Ende der Dissertation in dieser Zusammenstellung zur Verfügung stand, wurden automatisierte Mehrfach-Injektionen und Wiederholungsmessungen von einzelnen Chelaten zur qualitativen Analyse durchgeführt.

Eingesetzte Umkehrphasen (reversed phase) HPLC-Trennsäulen:

- *Lichrosphere* RP-18e, Partikel-Ø 7 µm, 26 cm x 0,46 cm, Merck, RP18 Vorsäulen-Kartusche
- *Supersphere* RP-18e, Partikel-Ø 7 µm, 26 cm x 0,46 cm, Merck, RP18 Vorsäulen-Kartusche
- *Purosphere* RP-18e, Partikel-Ø 7 µm, 26 cm x 0,46 cm, Merck, RP18 Vorsäulen-Kartusche

Eingesetzte Normalphasen HPLC-Trennsäule auf Siliziumdioxid-Basis:

- *Si60 Hibar*, 25 cm x 0,46 cm, Merck

2.3.6 UV-VIS-Spektroskopie

Zur Verfügung stand das Einstrahl-UV-VIS Spektralphotometer Cary 50 der Firma Varian. Mit diesem Gerät ist es möglich, Absorptionsspektren von 180...1100 nm mit einer Wellenlängen-Bandbreite $\Delta\lambda = 2$ nm aufzunehmen. Die hohe Geschwindigkeit der Spektrenaufzeichnung bis zu 400 nms^{-1} erlaubt reaktionskinetische Untersuchungen zur Chelatbildung und die Bestimmung von Komplexzusammensetzungen [103,104]. Die Messungen wurden mit 1 cm Quarzküvetten der Firma Helma vorgenommen.

2.4 Validierung der Analysemethoden und Messwertunsicherheit

2.4.1 Hintergründe

Dieser Abschnitt dient dazu, die Richtigkeit und Rückführbarkeit der hier durchgeführten analytischen Messungen darzulegen. Die Regelwerke der Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, die sich aus der DIN ISO 9000-Serie [105] ergeben, sind aus finanziellen, personellen und zeitlichen Gründen im Hochschullabor bisher nur sehr begrenzt anwendbar. In dieser Arbeit wird sich daher auf die wesentlichen Methoden der Analytischen Qualitätssicherung (AQS) konzentriert, um problemorientiert („fit for purpose“) die gestellten Qualitätsanforderungen zu erfüllen [106].

Die zentrale Aufgabe zur Qualitätssicherung im analytischen Labor ist die Validierung eines Analyseverfahrens. Hier wurde anhand folgender Parameter die Rückführbarkeit der Analyseergebnisse dokumentiert [107,108]:

- Kalibrierung (mit Empfindlichkeit, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze)
- Messwertunsicherheit (Vertrauensintervall der Messwerte)
- Referenzmaterialien („in house“ Referenz)

2.4.2 Excel-Algorithmus zur Methodvalidierung

In Zusammenarbeit mit der EURACHEM/D-Arbeitsgruppe „Lehre und Ausbildung“ wurde ein Excel-Algorithmus erarbeitet, der anhand der Kalibrierdaten die Kenndaten des Verfahrens berechnet [109]. Aus der Streuung der Kalibrierdaten um die Regressionskurve wird die Reststandardabweichung und daraus das Vertrauensintervall der Messwerte mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit von $P = 99\%$ berechnet. Einzelheiten zu den statistischen Rechenalgorithmen und dem Kalibrierkurvenverfahren zu diesem Algorithmus sind von Funk und Dammann zusammengestellt [110].

In Abbildung 2.5 und Tabelle 2.2 sind exemplarisch die Kalibrierkurve und die sich daraus ergebenden Verfahrenskenndaten für die Quantifizierung von Palladium in wässriger Lösung mit der Flammen-AAS bei der Wellenlänge 340,5 nm dargestellt. Einzelne Kalibrierkurven und Verfahrenskenndaten zu den Messungen mit ICP-OES und AAS in methanolischer und wässriger Lösung sind im Anhang A6 angegeben. Wird bei dieser Kalibrierung beispielsweise ein Extinktionswert von $E = 0,2$ gemessen, liegt der Analysenwert mit einer Wahrscheinlichkeit von $P = 99\%$ im Konzentrationsintervall von $9,16 \pm 0,42 \text{ mgL}^{-1}$.

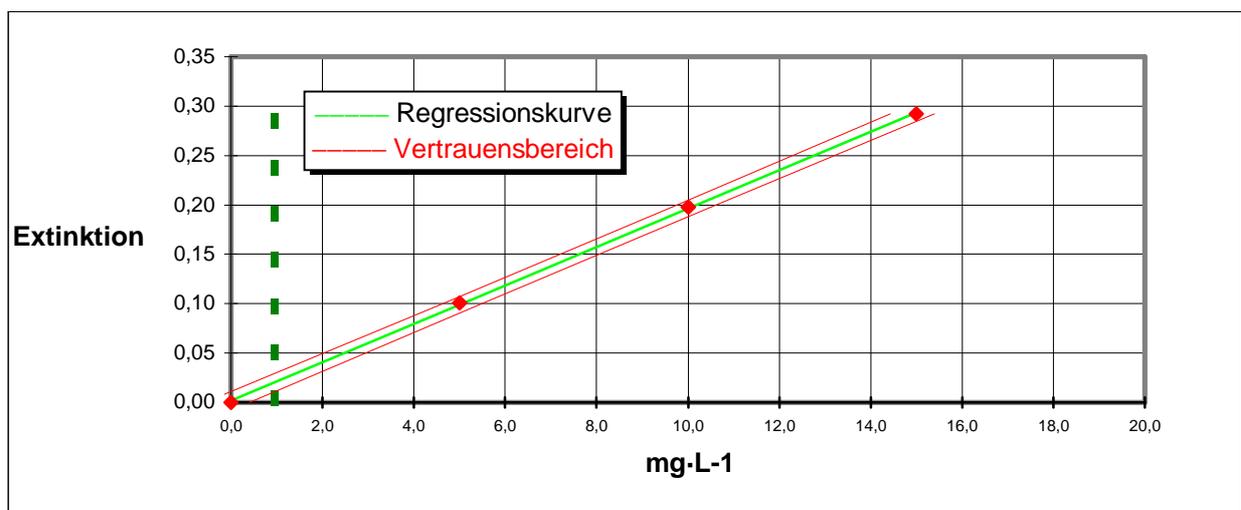


Abbildung 2.5: Kalibrierkurve mit Vertrauensbereich ($P = 99\%$) für die Bestimmung von Palladium in wässriger Lösung bei 340,5 nm mit Flammen AAS.

Tabelle 2.2: Aus Kalibrierdaten berechnete Verfahrenskenndaten für die Palladiumbestimmung mit Flammen-AAS in wässriger Lösung bei Absorptionswellenlänge 340,5 nm.

Steigung der Kalibriergeraden	0,195
Achsenabschnitt	0,018
Reststandardabweichung	0,0025
Verfahrensstandardabweichung	0,13
Verfahrensvariationskoeffizient	1,7 %
Nachweisgrenze (DIN 32465)	1,16 mg L ⁻¹
Bestimmungsgrenze	1,59 mg L ⁻¹

2.4.3 Messwertunsicherheit

Ein neues und international anerkanntes Verfahren zur Berechnung von Messwertunsicherheiten wird in dem aktuellen EURACHEM/CITAC-Guide beschrieben [111]. Die Unsicherheit eines Messwertes wird dabei prinzipiell nach folgenden Schritten bestimmt, die sich aus den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung ergeben:

1. *Spezifikation der Messgröße y (z.B. Konzentration eines Analyten in molL⁻¹).*
2. *Identifizierung der Messwertunsicherheitsquellen x_i (Waage, Volumen, Temperatur, Stoffreinheit, Molmasse, Ablesefehler, systematische Fehler, etc.).*
3. *Quantifizierung der einzelnen Unsicherheitskomponenten durch Berechnung der Standardabweichungen $u(x_i)$.*
4. *Berechnung der kombinierten Unsicherheit $u(y, x_i)$ und der erweiterten Unsicherheit $U(y, x_i) \cdot k$ (mit Sicherheitsfaktor $k=2$).*

Die kombinierte Unsicherheit $u(y, x_i)$ kann dann nach Gleichung 2.1 berechnet werden:

Gleichung 2.1:

$$u(y(x_i)) = \sqrt{\sum_{i=1,n} u(y, x_i)^2}$$

In dieser Arbeit werden folgende Messgrößen durch quantitative Analyse bestimmt:

- Bestimmung der Rhodium- oder Palladiumkonzentration in methanolischer oder wässriger Lösung mit AAS oder ICP-OES.
- Löslichkeitsbestimmung von Chelaten mit der Aliquot-Methode durch photometrische Analyse.

Die Unsicherheiten der AAS- und ICP-Messung lassen sich aus den Vertrauensbereichen, die sich aus den Kalibrierdaten und den Berechnungen mit dem Excel-Algorithmus ergeben, berechnen. Die Berechnung der kombinierten Unsicherheit für die Löslichkeitsbestimmung der Chelate mit der Aliquot-Methode wird hier an einem Beispiel durchgeführt:

Bestimmt wurde die Löslichkeit von $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ in scCO_2 bei 300 bar und 50 °C. Die Berechnung der Chelatlöslichkeit S in scCO_2 ergibt sich aus der gemessenen Extinktion E , dem molaren Extinktionskoeffizienten ε des Chelates, dem Aliquotvolumen V_A und dem Volumen der Messlösung V_M . In Tabelle 2.3 sind die Unsicherheitsquellen zusammengetragen, die für die Berechnung der kombinierten Unsicherheit der Chelatlöslichkeit verwendet werden.

Tabelle 2.3: Größen zur Berechnung der Unsicherheit der Chelatlöslichkeit von $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ in überkritischem Kohlendioxid. Analyse mit UV-VIS-Spektroskopie.

Grösse y		Wert x_i	Standard- Unsicherheit $u(x_i)$	Relative Standard- Unsicherheit $u(y, x_i) x_i^{-1}$
V_M	Volumen der Messlösung	25 mL	0,04 mL	0,0002
V_A	Volumen Aliquot	2,1 mL	0,042 mL	0,020
E	Extinktion der Extraktionslösungen	0,9341	0,0702	0,075
ε	Molarer Extinktionskoeffizient	$7,4 \cdot 10^4$ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$0,45 \cdot 10^4$ $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	0,063

Berechnung der kombinierten Unsicherheit:

$$u(y(x_i)) = [(0,0002)^2 + (0,02)^2 + (0,075)^2 + (0,063)^2]^{0,5} = 0,09997$$

Berechnung der Chelatlöslichkeit mit Gleichung 2.1:

$$\begin{aligned} S &= \frac{E \cdot V_M}{\epsilon d \cdot V_A} \\ &= 0,9341 \cdot (7,4 \cdot 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ cm}^{-1})^{-1} \cdot 25 \text{ mL} \cdot 2,1 \text{ mL}^{-1} \\ &= \underline{1,44 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}} \end{aligned}$$

Berechnung der Löslichkeitsunsicherheit:

$$\begin{aligned} U &= S \cdot u(y(x_i)) = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \cdot 0,09997 \\ &= \underline{1,44 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}} \end{aligned}$$

Damit kann die Löslichkeit von $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ und die Unsicherheit nach Erweiterung mit dem Sicherheitsfaktor $k = 2$ angegeben werden:

$$\boxed{S = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \pm 0,29 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}}$$

An den Werten der relativen Standard-Unsicherheiten (Tab. 2.3) wird deutlich, dass die genaue Bestimmung von ϵ und die Präzision der Wiederholungsmessungen, die dann zur Unsicherheit der Extinktionswerte E führt, den größten Einfluss auf die Unsicherheit der Chelatlöslichkeit haben.

2.4.4 Referenzmaterialien und Instrumentenvalidierung

Als Referenzmaterialien wurden hier zertifizierte Rhodium- und Palladiumstandardlösungen für die Atomabsorptionsspektroskopie der Firma Fluka verwendet. Mit diesen Lösungen konnten die selbst angesetzten Standardlösungen und verdünnte Kalibrierstandards für die AAS und ICP-Messung überprüft werden. Für die Analyse anderer Elemente mit ICP-OES wurde ein zertifizierter Multielementstandard der Firma Merck benutzt. Zur Prüfung der Langzeitstabilität der Instrumente wurde ein „in house“-Referenzstandard eines Gemisches von Palladium und Rhodium in 10 %iger Salzsäure in regelmässigen Abständen mit den Proben analysiert. Damit konnte die Langzeitstabilität der Instrumente überprüft werden.

UV-VIS-Spektralphotometer:

Zur Überprüfung der Wellenlängengenauigkeit des Photometers wurde eine Lösung von Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$; $60,6 \text{ mgL}^{-1}$) in destilliertem Wasser in regelmäßigen Abständen gemessen und die Lage und Intensität der charakteristischen Absorptionen mit den Soll-Werten die in der Gerätespezifikation angegeben werden (s. Anhang A5), verglichen [112]. Bei Abweichungen wurde mit der Steuerungssoftware des Cary 50 Photometers eine automatische Routine zur internen Wellenlängenjustierung an den Emissionslinien einer Quecksilber-Hochdrucklampe vorgenommen.

HPLC-Systeme:

Weil es bisher keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Prüfung der Trennleistung von HPLC-Säulen speziell für Chelate gibt, wurde die Trennleistung und der Zustand der Säulen mit einer Mischung aus Benzol, Toluol und Naphtalin in Methanol (ca. 10 mgL^{-1}) mit einem Eluenten aus 70 % Methanol und 30 % Wasser geprüft. Wurde dieses Gemisch in 10 min bei einer Fließrate von $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$ bis zu Basislinie getrennt, konnte von einem einwandfreien Zustand der Säulenpackung und des HPLC-Systems ausgegangen werden [113].

Bei der RP-HPLC der DTC mit Methanol oder Acetonitril wurde die Trennleistung der Säule speziell für die hier untersuchten Chelate mit einer Testmischung aus $Pd(DiBDTC)_2$ und $Rh(DiBDTC)_3$ oder aus $Pd(acac)_2$ und $Rh(acac)_3$ überprüft. Repräsentative Chromatogramme dazu sind in Abbildung 5.1 und 5.11 dargestellt.

3 Chelatsynthesen

3.1 Chemikalien

Für alle Chelatsynthesen wurden Chemikalien der Reinheitsstufe „zur Analyse“ (p.A.) eingesetzt. Methanol und Ethanol wurden für die Chelatsynthesen mit einer 60 cm Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen rektifiziert. Die Reinheit der Alkohole betrug dann gemäß einer gaschromatographischen Analyse mindestens 99,5 %. Der Wassergehalt des rektifizierten Methanols lag nach der Rektifikation unter 0,3 % Vol. (Karl Fischer Titration). Für Extraktionen wurde mit Ethanol (0,5 % Vol.) stabilisiertes Chloroform verwendet.

3.2 Dialkyldithiocarbamat-Liganden

Die Darstellung der Liganden, insbesondere der langkettigen und verzweigten Natrium-N,N-dialkyldithiocarbamate (Na-DTC), wird in der Literatur nur unvollständig beschrieben [39]. Die Isolierung kristalliner Liganden wird mit der Zunahme der Alkylkettenlänge und des Verzweigungsgrades erschwert. Es zeigte sich, dass die Verwendung von Natronlauge anstelle von Ammoniaklösung als Base, eine bessere Kristallisation der Liganden bewirkt.

Vorschrift zur Synthese der Na-DTC:

In einem 250 mL Becherglas werden 0,2 mol des entsprechenden Diamins mit 20 mL Aceton gemischt und im Eis-Kochsalzbad auf $< 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dazu wird eine Lösung von 0,2 mol Schwefelkohlenstoff, gelöst in 20 mL Aceton, zugegeben. Dann wird langsam eine ebenfalls auf $< 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 0,2 mol Natriumhydroxid in 20 ml destilliertem Wasser zugetropft. Dabei ergibt sich eine leichte Gelbfärbung der Reaktionsmischung. Dann wird noch 1 h im Kältebad und weitere 2 h ungekühlt gerührt. Überschüssiges Lösungsmittel wird im Stickstoffstrom verdampft. Die hellgelbe Masse wird dreimal mit 10 ml Petrolether gewaschen und dann wieder im Stickstoffstrom getrocknet. Übrig bleibt eine weiße, kristalline Masse.

Die Schmelzpunkte der Na-DTC wurden nicht bestimmt, da sie je nach Kristallwassergehalt stark variieren und durch partielle Polymerisation nicht konstant sind [39]. Die Identifizierung erfolgte durch den Vergleich der Absorptionsspektren mit käuflichem Natriumdiethylthiocarbamat (p.A, Fluka). Eine aufwändige Reinigung der Liganden macht hier auch keinen Sinn, weil die daraus gebildeten Chelate ohnehin durch Umkristallisation gereinigt werden müssen. Ab Kettenlänge C_6 ist die Kristallisation der Liganden gehemmt. Die Liganden

lösen sich dann nur noch schlecht in Wasser und altern durch Oxidation und Polymerisation. Die flüssigen, nicht kristallisierten Liganden können daher auch direkt mit den Metallsalzlösungen umgesetzt werden.

In Abbildung 3.1 sind repräsentative Absorptionsspektren der dargestellten und gut in Wasser löslichen Na-DTC ersichtlich. Ein Vergleich der Liganden-Spektren mit dem Spektrum des käuflichen und häufig in der Metallanalyse eingesetzten Na-Diethyldithiocarbamat zeigt gute Übereinstimmung. Ein Absorptionsmaximum liegen bei 257...261 nm. Das längerwellige Absorptionsmaximum wird durch Verlängerung der Alkylkettenlänge bathochrom verschoben und liegt im Bereich von 282...290 nm. Diese Absorptionen sind elektronischen $\pi \rightarrow \pi^*$ bzw. $n \rightarrow n^*$ Übergängen der DTC zuzuordnen [114].

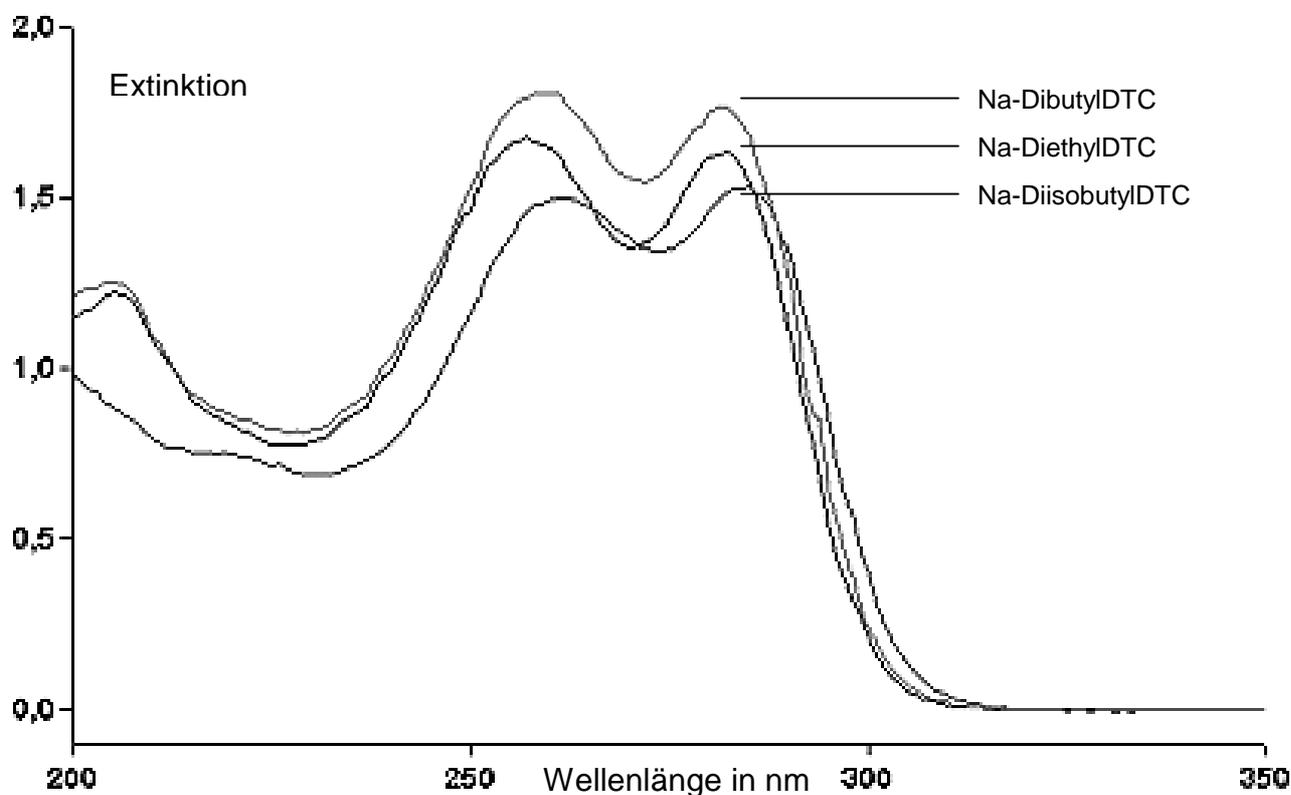


Abbildung 3.1: Überlagerte UV-Spektren von Natrium-Diethyldithiocarbamat (Fluka), Natrium-Dibutyldithiocarbamat und Natrium-Diisobutyldithiocarbamat in destilliertem Wasser ($c \sim 30 \text{ mgL}^{-1}$).

3.3 Nomenklatur dargestellter Chelate

In Tabelle 3.1 sind die Bezeichnungen und Abkürzungen der dargestellten und untersuchten Rhodium- und Palladiumchelate angegeben.

Tabelle 3.1: Untersuchte Rhodium- und Palladiumchelate mit Abkürzungen.

Chelat	Summenformel	Abkürzung
8-Hydroxychinolinate (Ox)		
Pd(II)-Bis[8-hydroxychinolinat]	$\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$	$\text{Pd}(\text{Ox})_2$
Rh(III)-Tris[8-hydroxychinolinat]	$\text{Rh}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$	$\text{Rh}(\text{Ox})_3$
β-Diketonate		
Pd(II)-Bis[acetylacetonat]	$\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$	$\text{Pd}(\text{acac})_2$
Rh(III)-Tris[acetylacetonat]	$\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_3$	$\text{Rh}(\text{acac})_3$
Cu(II)-Bis[2,5-pentadionat]	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2$	$\text{Cu}(\text{acac})_2$
Pd(II)-Bis[1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonat]	$\text{Pd}(\text{C}_5\text{F}_6\text{H}_2\text{O}_2)_2$	$\text{Pd}(\text{hfa})_2$
Rh(III)-Tris[1,1,1,5,5,5-hexafluoroacetylacetonat]	$\text{Rh}(\text{C}_5\text{F}_6\text{H}_2\text{O}_2)_3$	$\text{Rh}(\text{hfa})_3$
Cu(II)-Bis[2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandionat]	$\text{Cu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$	$\text{Cu}(\text{thd})_2$
Dialkyldithiocarbamate (DTC)		
Pd(II)-Bis[N,N-diethyldithiocarbamat]	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$	$\text{Pd}(\text{DEDTC})_2$ (C2)
Pd(II)-Bis[N,N-dipropyldithiocarbamat]	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2$	$\text{Pd}(\text{DPrDTC})_2$ (C3)
Pd(II)-Bis[N,N-diisopropyldithiocarbamat]	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_2$	$\text{Pd}(\text{DiPrDTC})_2$ (iC3)
Pd(II)-Bis[N,N-dibutyldithiocarbamat]	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2$	$\text{Pd}(\text{DBDTC})_2$ (C4)
Pd(II)-Bis[N,N-diisobutyldithiocarbamat]	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_2$	$\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ (iC4)
Pd(II)-Bis[N,N-dipentyldithiocarbamat]	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$	$\text{Pd}(\text{DPeDTC})_2$ (C5)
Pd(II)-Bis[N,N-diisopentyldithiocarbamat]	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$	$\text{Pd}(\text{DiPeDTC})_2$ (iC5)
Pd(II)-Bis[N,N-dihexyldithiocarbamat]*	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2)_2$	$\text{Pd}(\text{DHDTC})_2$ (C6)
Pd(II)-Bis[N,N-dioctyldithiocarbamat]*	$\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2)_2$	$\text{Pd}(\text{DODTC})_2$ (C8)
Rh(III)Tris[N,N-diethyldithiocarbamat]	$\text{Rh}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_3$	$\text{Rh}(\text{DEDTC})_3$ (C2)
Rh(III)Tris[N,N-dipropyldithiocarbamat]	$\text{Rh}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_3$	$\text{Rh}(\text{DPDTC})_3$ (C3)
Rh(III)Tris[N,N-diisopropyldithiocarbamat]	$\text{Rh}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_3\text{H}_7)_2)_3$	$\text{Rh}(\text{DiPDTC})_3$ (iC3)
Rh(III)Tris[N,N-dibutyldithiocarbamat]	$\text{Rh}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_3$	$\text{Rh}(\text{DBDTC})_3$ (C4)
Rh(III)Tris[N,N-diisobutyldithiocarbamat]	$\text{Rh}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2)_3$	$\text{Rh}(\text{DiBDTC})_3$ (iC4)
Rh(III)Tris[N,N-dipentyldithiocarbamat]	$\text{Rh}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_3$	$\text{Rh}(\text{DPeDTC})_3$ (C5)
Rh(III)Tris[N,N-diisopentyldithiocarbamat]	$\text{Rh}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_3$	$\text{Rh}(\text{DiPeDTC})_3$ (iC5)
Rh(III)Tris[N,N-dihexyldithiocarbamat]*	$\text{Rh}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_{13})_2)_3$	$\text{Rh}(\text{DHDTC})_3$ (C6)
Rh(III)Tris[N,N-dioctyldithiocarbamat]*	$\text{Rh}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2)_3$	$\text{Rh}(\text{DODTC})_3$ (C8)

* Chelate übernommen von A. Ammann [118].

3.4 Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate (DTC)

Die Darstellung der DTC des Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II) und des Pd(II) kann nach der gleichen allgemeinen Vorschrift erfolgen [115,116]. Die Reaktion der zweiwertigen Metallionen erfolgt spontan, die der dreiwertigen Metalle wie Rh(III) erst vollständig bei Erwärmung der Reaktionsmischung auf ca. 80 °C. Mit Zunahme der Alkylkettenlänge und bei verzweigten Alkylresten sind Reaktionszeiten von mindestens einer Stunde erforderlich, um akzeptable Ausbeuten zu erhalten. Die Isolierung und Reinigung der DTC wird bei Verlängerung der Alkylkettenlänge zunehmend erschwert. Die Identifizierung neuer Chelate erfolgte mit RP-HPLC (s. Kapitel 5), teilweise mit IR-Spektroskopie [117] und durch Elementaranalyse (s. Anhang A4 und A10). Die Chelate Pd(DHDTC)₂, Pd(DODTC)₂, Rh(DHDTC)₃ und Rh(DODTC)₃ wurden bereits von Herrn A. Amman synthetisiert und standen zur Verfügung. Die Identifizierung erfolgte dort mit ¹H-NMR, FAB-Massenspektrometrie und Schmelzpunktbestimmung [118].

Vorschrift zur Synthese der Metall-DTC:

0,2 mol Metallionen werden in 50 mL 10%iger Salzsäure in einem 250 mL Becherglas gelöst und dann mit 50 mL entionisiertem Wasser aufgefüllt. Diese Lösung wird mit Natriumhydrogencarbonat versetzt, bis der pH-Wert im Bereich 5,0...6,0 liegt. Dazu wird dann langsam unter Rühren eine Lösung von ca. 0,5 mol Na[S₂CN(C_nH_{2n+1})₂]-Ligand in entionisiertem Wasser (Ligand bis Kettenlänge C₄ gut wasserlöslich) oder direkt als Feststoff zugegeben. Diese Mischung wird unter starkem Rühren langsam auf 80 °C erwärmt und dann noch mindestens 1 h gerührt. Nach Abscheidung des Reaktionsproduktes als Feststoff oder als ölige Phase wird das Gemisch mindestens 5 mal mit je 50 mL Chloroform im Scheidetrichter extrahiert: Die gesammelten Chloroformphasen werden durch einen Papierfilter filtriert, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und dann am Rotationsverdampfer eingeengt. Durch Umkristallisation mit Ethanol-Chloroformgemischen (50/50) können reine Kristalle erhalten werden. Bei langkettigen DTC bilden sich größere Kristalle, wenn die umkristallisierten Chelate in Aceton gelöst werden und das Aceton in einem offenen Becherglas langsam abdampfen kann. Die Identifizierung und Reinheitsprüfung erfolgte mit RP-HPLC (s. Kapitel 5).

3.5 Pd(II)- und Rh(III)-β-Diketonate

Die Darstellung der β-Diketonate mit den Liganden acac, thd und hfa erfolgte gemäß Literaturvorschrift [119,120,121]. Die Metallsalzlösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat

neutralisiert, dann mit wenig 10%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 8...9 eingestellt und dann der jeweilige Ligand zugesetzt. Die Komplexbildung wird hier ebenfalls bei Verlängerung und Verzweigung der Alkylkettenlänge erschwert. Bei den dreiwertigen Metallionen muss die Ligand-Metallsalzmischung mehrere Stunden am Rückfluss gekocht werden, damit akzeptable Ausbeuten erzielt werden. Die in der Literatur empfohlene Zugabe von Ethanol oder Methanol zur Verbesserung der Löslichkeit der β -Diketon-Liganden in der wässrigen Phase führte teilweise zur Reduktion zum metallischen Palladium oder zur Bildung schwarz-grauer Palladiumoxide und wurde daher nicht weiter angewendet. Die Identifizierung und Reinheitsprüfung erfolgte ebenfalls mit HPLC (s. Kapitel 5).

3.6 Pd(II)- und Rh(III)-8-Hydroxychinolate

Die Oxinate lassen sich mit der Unterwasser- oder Oxinschmelze mit 8-Hydroxychinolin leicht synthetisieren [122]. Die Identifizierung und Reinheitsprüfung der Pd- und Rh-Oxinate erfolgte mit NP-HPLC (vgl. Kapitel 5) und mit UV-VIS-Spektroskopie (vgl. Kapitel 4).

3.7 Röntgenstrukturaufklärung von Pd[S₂CN(C₅H₁₁)₂]₂

Die röntgenographische Vermessung eines Pd[S₂CN(C₅H₁₁)₂]₂-Einkristalls und die Klärung der bisher unbekanntenen Chelatstruktur konnte in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. René Nagel der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie von Herrn Prof. Lutz an der Universität Siegen realisiert werden. Einzelheiten zur Durchführung der Messung und zu kristallographischen Daten können dort entnommen werden [123].

Zur Strukturbestimmung wurde ein Einkristall mit den Längenmaßen 0,62 x 0,44 x 0,19 mm³ selektiert. Die Verbindung bildet rechteckige Kristallplättchen. Röntgendiffraktions-Messungen wurden mit einem STOE IPDS Einkristalldiffraktometer mit Graphit Monochromator und dem Gebrauch der MoK α -Strahlung ($\lambda = 0,71073$) bei T = 173 K durchgeführt. Der Kristall wurde im φ -Bereich von -1,0 bis 360,0° mit einem φ -Inkrement von 1,0° gedreht. Die Belichtungsdauer von 361 Bildern betrug jeweils vier Minuten und wurden in einem Abstand von 60 mm mit einem „Image Plate Detector“ aufgenommen. Die Intensitäten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte mit dem Programm X-Red [124] korrigiert. Mit Hilfe der Differenz-Fourier-Analyse war es nicht möglich, die große Anzahl der Wasserstoffpositionen zu finden. Deshalb wurden die idealisierten Wasserstoffpositionen nach geometrischen Gesichtspunkten ermittelt. Dabei betragen die C-H-Abstände für Methylgruppen 96 pm und für Methylengruppen 97 pm.

Auf der Basis von 1254 Reflexen konnte für $\text{Pd}(\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2)_2$ nach der Least-Squares-Methode ein monoklines Kristallsystem mit den Gitterkonstanten $a = 1970,0(4)$, $b = 1345,9(3)$, $c = 2083,7(4)$ pm und $\beta = 95,46(3)^\circ$ indiziert werden (s. Tabelle 3.2). In der Elementarzelle befinden sich acht Formeleinheiten. Die Chelatstruktur und die Elementarzelle sind in Abbildung 3.2 und 3.3 wiedergegeben. Isotyp zu $\text{Pd}(\text{DPeDTC})_2$ kristallisiert $\text{Pd}(\text{DiPrDTC})_2$. Die Struktur von $\text{Pd}(\text{DiPrDTC})_2$ konnte erst kürzlich geklärt werden [125,126].

Tabelle 3.2: Experimentelle Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von $\text{Pd}(\text{DPeDTC})_2$.

Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
Z	8
Gitterkonstanten (pm)	$a = 1970,0(4)$ $b = 1345,9(3)$ $c = 2083,7(4)$ $\beta = 95,46(3)$
Volumen der Einheitszelle (pm^3)	$5500(2) \cdot 10^6$
Molare Masse (g mol^{-1})	2285,1
Berechnete Dichte (mg cm^{-3})	1,380
Linearer Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	0,990
F(000)	2400
Kristallabmessungen (mm^3)	$0,62 \times 0,44 \times 0,19$
Messtemperatur T(K)	173(2)
Diffraktometer	STOE IPDS
Abstand Photoplatte (mm)	60
φ -Bereich ($^\circ$), $\Delta\varphi$ ($^\circ$)	$-1,0 - 360,0$; $1,0$
2Θ Bereich	$4,76 - 56,40$
h k l Bereich	$-26 \leq h \leq 26$; $-17 \leq k \leq 17$; $-27 \leq l \leq 27$
Anzahl gemessener Reflexe	97792
Anzahl einheitlicher Reflexe ($I > 2 \sigma_I$)	26627
Verfeinerte Parameter	1058
Absoluter Strukturparameter	0,56(5)
R_1, wR_2^a (%) ($I > 2 \sigma_I$)	4,20; 9,40
R_1, wR_2^a (%) (alle Daten)	8,93; 12,10
„Goodness-of-fit“ (F^2)	1,004
Restelektronendichte ($\text{e}/10^6 \text{ pm}^3$)	+1,527; -1,044

$$a) w = [\sigma^2(F_0^2) + (0,0452P)^2 + 5,82P] \text{ mit } P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$$

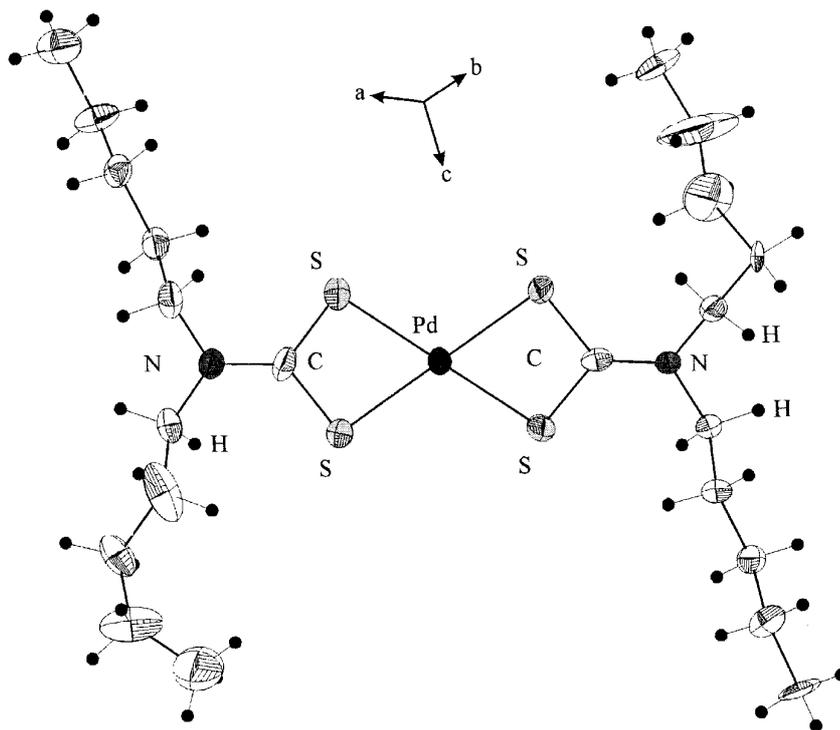


Abbildung 3.2: Struktur von Pd(DPeDTC)₂ mit Schwingungsellipsoiden der C-Atome.

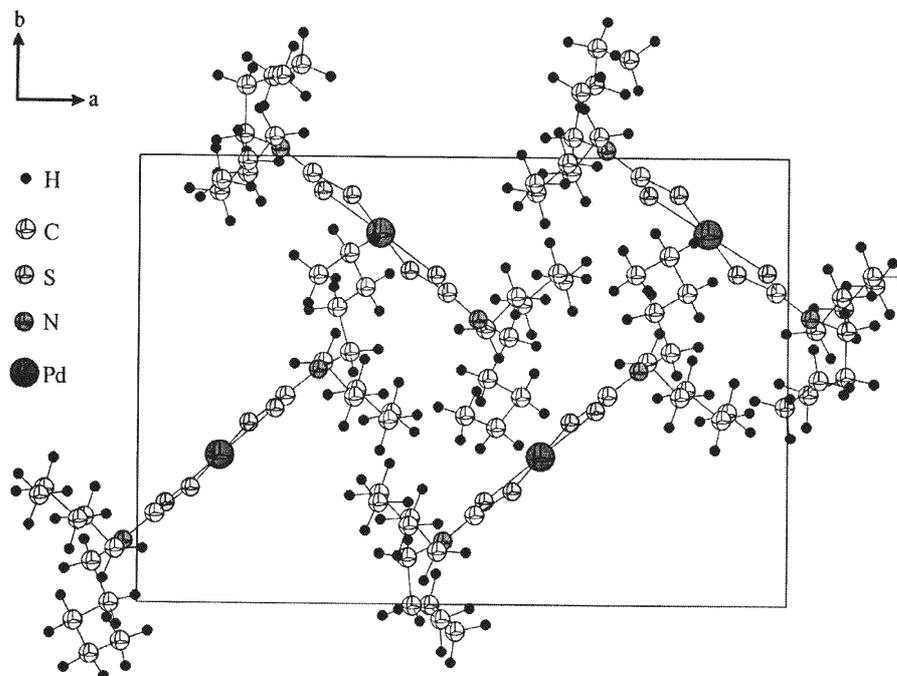


Abbildung 3.3: Elementarzelle von Pd(DPeDTC)₂.

Im Anhang A9 sind Chromatogramme des Chelates mit wellenlängendispersiver UV-Detektion zur Reinheitsprüfung dargestellt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse (s. Anhang A4) deuten darauf hin, dass vermutlich auch Lösungsmittelreste (Chloroform) in die Kristalle eingebaut wurden oder Wasser adsorbiert wurde. In den Chromatogrammen sind keine Verunreinigungen durch andere lösliche Stoffe festzustellen, was diese Annahme bestätigt. Eine ausführliche Diskussion der Schwingungsabsorptionen der Palladium- und Rhodium-Dialkyldithiocarbamate ist in der eigenen Studienarbeit von 1994 nachzulesen [127]. IR-Spektren der neuen Chelate Pd(DPeDTC)₂ und Pd(DiPeDTC)₂ sind im Anhang A10 ersichtlich. Die für die Dialkyldithiocarbamate charakteristischen Absorptionsbanden der $\nu(\text{C-N})$ Valenzschwingung treten auch bei diesen DTC homologen bei 1511 cm^{-1} und 1512 cm^{-1} auf.

4 Spektroskopische Untersuchungen

4.1 Absorptionskoeffizienten und Absorptionsspektren der Chelate

Von den hier untersuchten langkettigen Rhodium – und Palladium-Dialkyldithiocarbamaten wurden die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten bestimmt, die später für die Quantifizierung der Extraktionsausbeuten bei der SFE und damit zur Berechnung der Chelatlöslichkeit in scCO₂ gebraucht werden. Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten erfolgte durch eine genaue Einwaage ($\pm 0,1$ mg) der trockenen Chelate in Chloroform (p.A., Baker) und Aufnahme der Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von 220...600 nm in 1 cm Quarzküvetten (Firma Helma) gegen reines Chloroform.

Tabelle 4.1: Messwerte der Extinktionskoeffizienten von Rhodium – und Palladium Dialkyldithiocarbamaten in Chloroform (stabilisiert mit 0,5 % Ethanol).

Chelat	λ_{\max} in nm	ϵ in Lmol ⁻¹ cm ⁻¹
Pd-DTC		
Pd(DiPrDTC) ₂	302	$6,9 \cdot 10^4$
Pd(DiBDTC) ₂	302	$7,4 \cdot 10^4$
Pd(DPeDTC) ₂	302	$1,3 \cdot 10^4$
Pd(DiPeDTC) ₂	302	$7,1 \cdot 10^4$
Pd(DHDTC) ₂	302	$3,6 \cdot 10^4$
Pd(DODTC) ₂	302	$5,7 \cdot 10^4$
Rh-DTC		
Rh(DiPrDTC) ₃	248	$3,9 \cdot 10^4$
	316	$3,0 \cdot 10^4$
Rh(DiBDTC) ₃	248	$5,2 \cdot 10^4$
	316	$3,3 \cdot 10^4$
Rh(DBDTC) ₃	248	$5,9 \cdot 10^4$
	316	$3,7 \cdot 10^4$
Rh(DHDTC) ₃	248	$6,3 \cdot 10^4$
	316	$4,0 \cdot 10^4$
Rh(ODTC) ₃	248	$6,5 \cdot 10^4$
	316	$4,1 \cdot 10^4$

Die statistische Auswertung der Messdaten mit dem Programm MVA-Demo der Firma Novia [128] und dem Ausreissertest nach Grubbs deutet auf eine Gauß'sche-Normalverteilung der Extinktionskoeffizienten mit der hier vorliegenden Methodengenauigkeit hin. Die Alkylkettenlänge der DTC-Liganden hat demnach keinen signifikanten Einfluss auf die Extinktionskoeffizienten. In Tabelle 4.2 sind Mittelwerte und Standardabweichungen der molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für die DTC angegeben.

Tabelle 4.2: Unsicherheiten bei der Bestimmung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ der Rhodium- und Palladium-DTC. Unsicherheit: einfache Standardabweichung vom Mittelwert.

Chelat, Wellenlänge λ_{max}	ϵ in $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Rh-DTC, 248 nm	$5,54 \cdot 10^4 \pm 1,04 \cdot 10^4$ (N=5)
Rh-DTC, 314 nm	$2,91 \cdot 10^4 \pm 0,46 \cdot 10^4$ (N=5)
Pd-DTC, 302 nm	$6,26 \cdot 10^4 \pm 1,26 \cdot 10^4$ (N=8)

4.2 Adduktbildungsreaktionen der Palladiumchelate

Durch Screening-Versuche im Reagenzglas konnte festgestellt werden, dass einige der in dieser Arbeit untersuchten Palladiumchelate stabile Addukte mit Tributylphosphin oder Aminen bilden können. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der UV-VIS-spektroskopischen Messungen dazu dargestellt. Alle Messungen wurden mit dem UV-VIS-Spektralphotometer Cary 50 der Firma Varian durchgeführt. Weitere Untersuchungen zur Adduktbildung wurden mit der HPLC durchgeführt, die in Kapitel 5 beschrieben werden.

4.2.1 Adduktbildung der Pd(II)-DTC mit Tributylphosphin

Bei den Pd-DTC tritt eine schnelle Reaktion mit Tributylphosphin in Lösung auf. Dabei ist eine Verschiebung der Absorptionsmaxima von 302 nm nach 274 nm in Dichlormethan zu verzeichnen (hypsochrome Verschiebung). Bei 287 nm liegt ein isosbestischer Punkt vor, der dafür spricht, dass die Adduktbildung einheitlich und irreversibel (linear unabhängige Reaktion) verläuft. In Abbildung 4.1 ist die Veränderung der Adsorptionsspektren bei Zugabe von 50 μL Aliquoten einer Tributylphosphinlösung in Dichlormethan zu einer Lösung von $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ in Dichlormethan dargestellt. Die genaue Bestimmung der Komplexzusammensetzung mit der

Methode von Job (vgl. Anhang A8) ergab, dass genau ein Molekül Tributylphosphin an $\text{Pd}(\text{DPeDTC})_2$ gebunden wird [129]. Die Adduktbildung erfolgte bei allen Pd-DTC-Homologen, was sich durch die Untersuchungen mit RP-HPLC manifestierte. Die Bildungsgeschwindigkeit der Tributylphosphin-DTC-Addukte ist so groß, dass eine Verfolgung der Adduktbildung mit dem Cary 50 Spektralphotometer nicht mehr möglich ist. Die Adduktbildung erfolgt daher in weniger als einer Sekunde. Das Absorptionsspektrum der Adduktverbindung änderte sich dann in den folgenden 24 h nicht mehr.

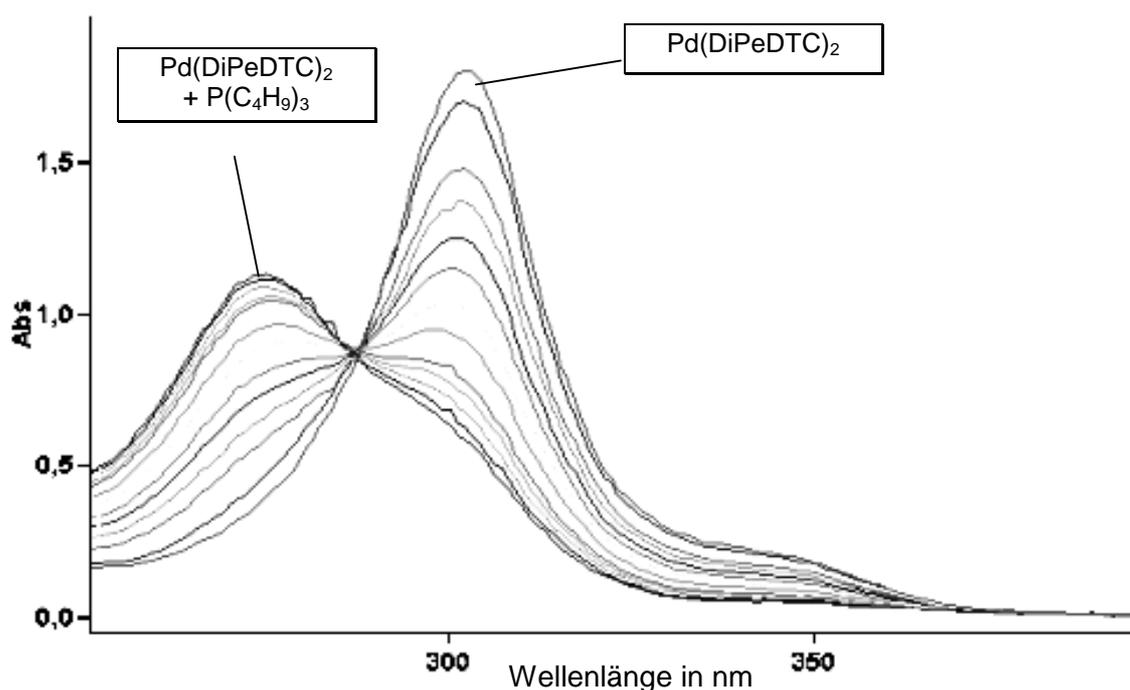


Abbildung 4.1: Überlagerte UV-VIS-Spektren von $\text{Pd}(\text{DiPeDTC})_2$ in Dichlormethan ($c \sim 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) nach schrittweiser Zugabe von jeweils 50 μL einer Tributylphosphinlösung ($c \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$) in Dichlormethan.

4.2.2 Adduktbildung von $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ mit Tributylphosphin

Mit UV-VIS-Spektroskopie und NP-HPLC konnte die Adduktbildung von Tributylphosphin mit $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ gezeigt werden. Durch die Zugabe eines molaren Überschusses von Tributylphosphin zu einer Lösung von $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ in Dichlormethan tritt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 418 nm nach 300 nm in Dichlormethan auf. Die Adduktbildung ist hier erst nach ca. 1 min beendet. Eine weitere Veränderung des Absorptionsspektrums ist dann auch nach weiteren 6 h nicht mehr zu erkennen.

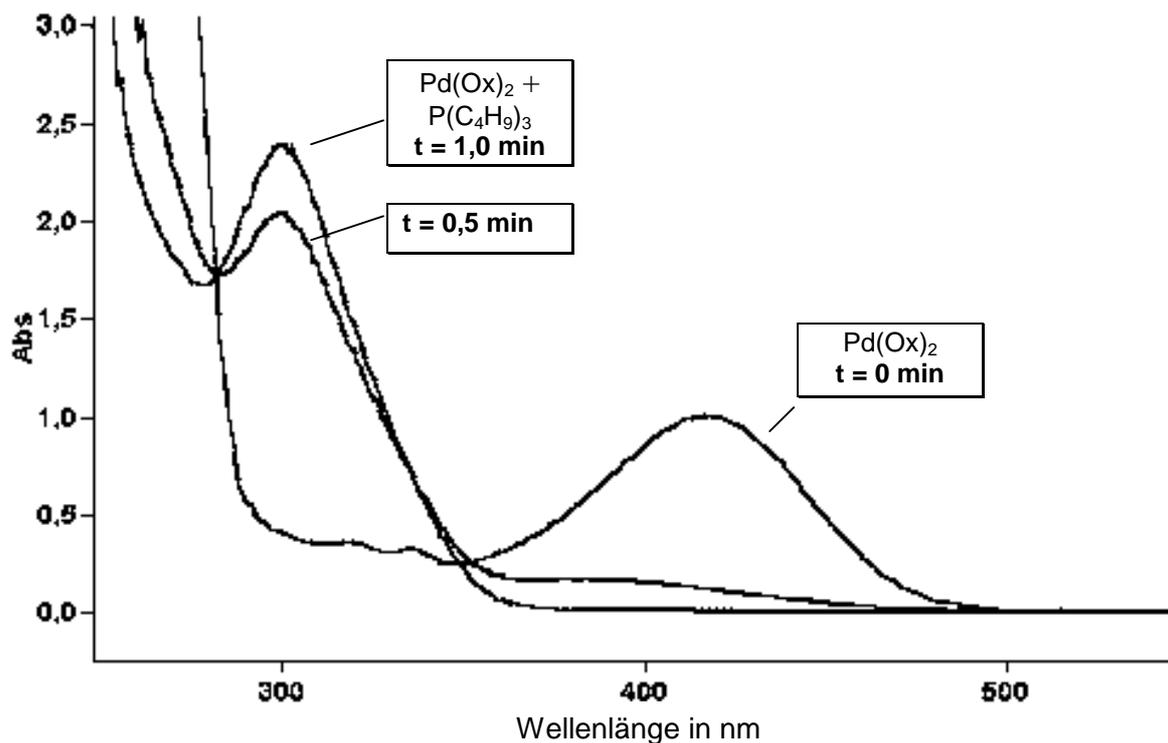


Abbildung 4.2: UV-VIS-Spektren von $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ in Dichlormethan nach Zusatz von $10 \mu\text{L}$ Tributylphosphin (Überschuss) – Aufnahme der Spektren nach je 0,5 min.

4.2.3 Adduktbildung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit Tributylphosphin

Die Änderung der Absorptionsspektren bei der Adduktbildung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit Tributylphosphin ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Auch hier tritt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von 326 nm nach 295 nm und drei isobestische Punkte bei 244, 310 und 342 nm auf. Die UV-VIS spektroskopische Verfolgung war auch hier nicht möglich, weil die Reaktion bereits in weniger als 10 s beendet ist.

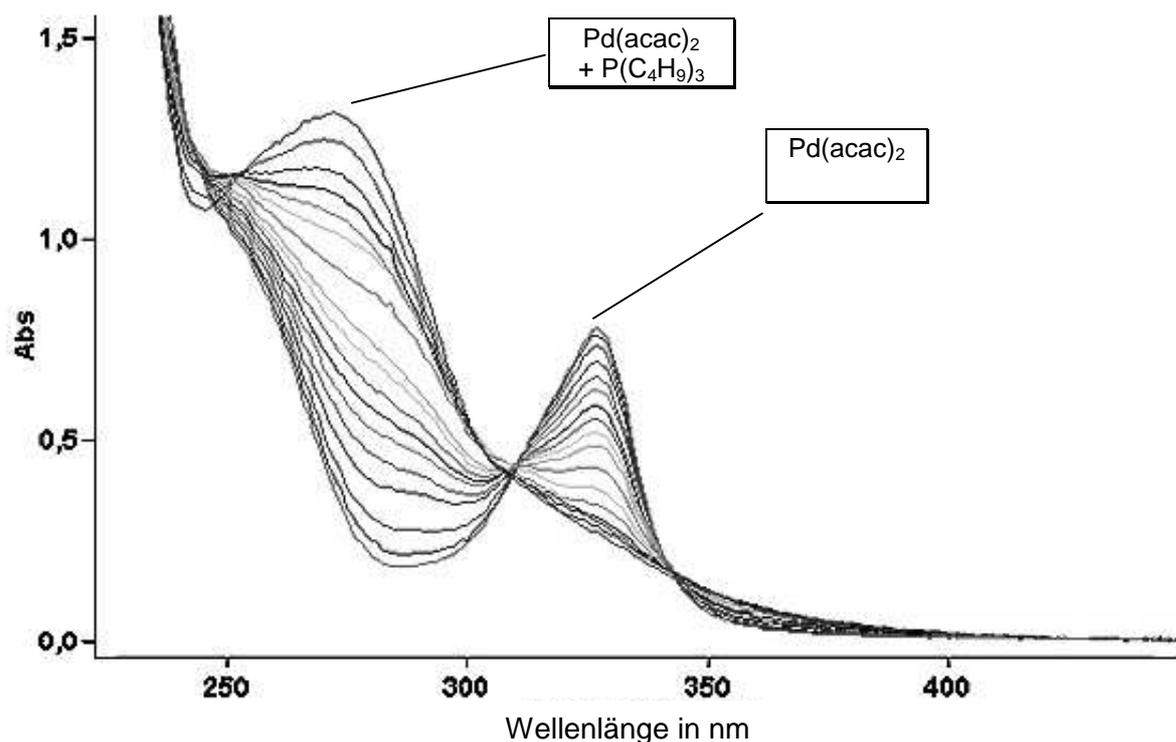


Abbildung 4.3: UV-VIS-Spektrum von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ in Dichlormethan ($c \sim 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) nach Zusatz von schrittweise $60 \mu\text{L}$ bzw. $120 \mu\text{L}$ einer Tributylphosphin-Lösung ($c \sim 8 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) in Dichlormethan.

4.2.4 Adduktbildung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit primären Aminen

Unbekannt sind bisher Untersuchungen zur Adduktbildung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit langkettigen Alkylaminen, die hier am Beispiel von sek.-Butylamin ($\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{C}_2\text{H}_5$), Isopentylamin ($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$), Pentylamin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$) und Hexylamin ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$) durchgeführt wurden. Auch hier tritt eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima von 326 nm nach 295 nm in Dichlormethan auf. Die Bildungsgeschwindigkeit der Addukte mit Aminen ist wesentlich kleiner als die Adduktbildung mit Tributylphosphin. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt zudem von der Struktur des Amins ab. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Reaktionsordnung wurden die Absorptionsspektren einer Lösung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ in Dichlormethan mit einem mehrfach molaren Überschuss an Amin nach Vermischung in einer 1 cm Quarzküvette nach gleichen Zeitintervallen aufgezeichnet. In Abbildung 4.4 ist am Beispiel von sek.-Butylamin repräsentativ für die hier untersuchten Amine dargestellt, wie sich die Extinktionen bei den Absorptionsmaxima von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ bei 326 nm und dem Amin-Addukt bei 295 nm zeitabhängig verändern. Die Konzentration des $\text{Pd}(\text{acac})_2$ nimmt exponentiell mit der Zeit ab, die des Amin-Adduktes zu.

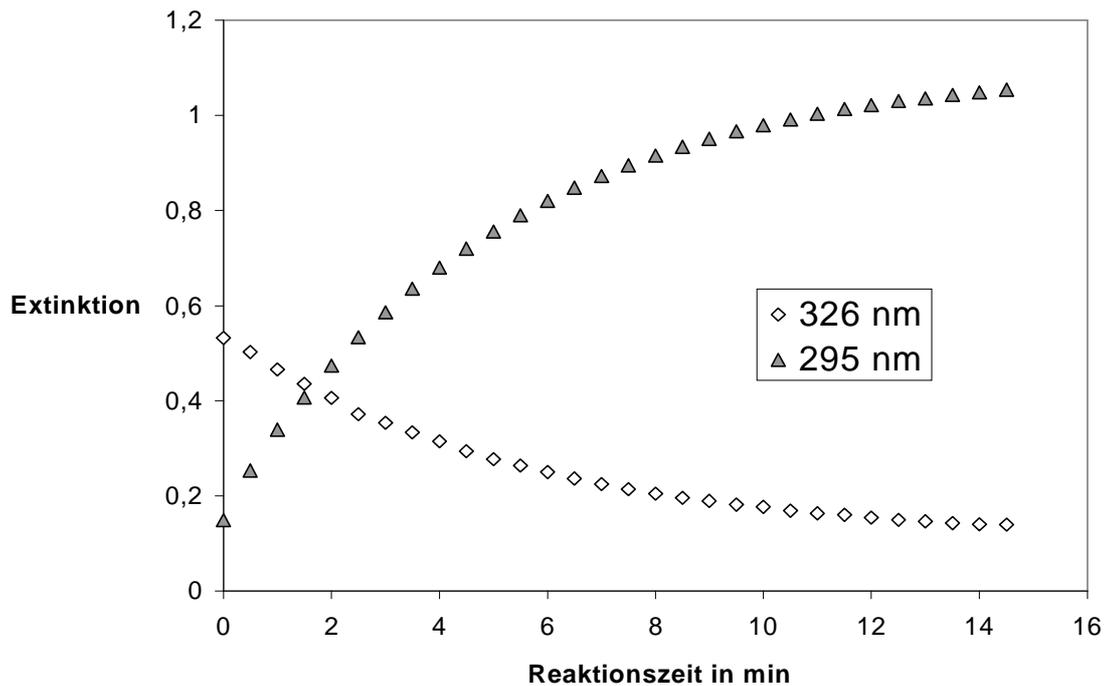


Abbildung 4.4: Abnahme der Extinktion von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ bei 326 nm nach Zugabe von sek. Butylamin und Zunahme der Addukt-Extinktion bei 295 nm ($T = 22^\circ\text{C}$, UV-VIS-spektroskopische Bestimmung).

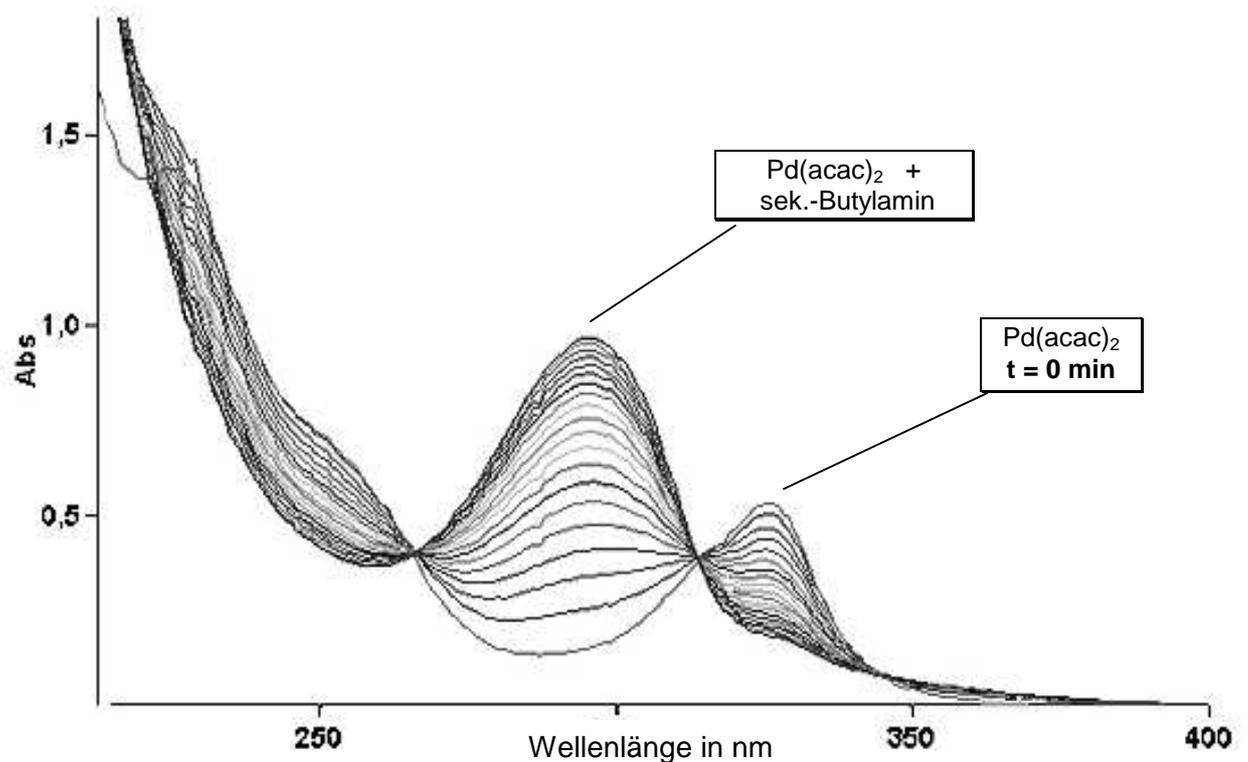


Abbildung 4.5: UV-VIS-Spektren von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ in Dichlormethan nach Zusatz von sek. Butylamin (Überschuss). Spektrenaufzeichnung nach je 0,5 min Reaktionszeit in Dichlormethan.

Tabelle 4.3: Ergebnisse UV-VIS-spektroskopischer Messungen: Absorptionsmaxima von Chelaten, Chelat-Addukten und die Lage isosbestischer Punkte.

Chelat/Addukt	Absorption maxima λ in nm	Isosbestische Punkte λ in nm	Verschiebung der Absorptionsmaxima bei Adduktbildung $\Delta\lambda/\text{nm}$
Pd(acac)₂	207;225;326	-	-
Pd(acac) ₂ +Tributylphosphin	272	243;309;342	- 54
Pd(acac) ₂ + Pentylamin	295	267;313;346	- 31
Pd(acac) ₂ + Isopentylamin	295	267;313;346	- 31
Pd(acac) ₂ + sek.-Butylamin	295	267;313;346	- 31
Pd(acac) ₂ + Hexylamin	295	267;313;346	- 31
Pd(DTC)₂	302; 450	-	-
Pd(DTC) ₂ + Tributylphosphin	274	287	- 28
Pd(Ox)₂	320;335;418	-	-
Pd(Ox) ₂ + Tributylphosphin	300	249;282;345	- 136

Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Reaktionsordnung der Adduktbildung von Pd(acac)₂ mit verschiedenen primären Aminen.

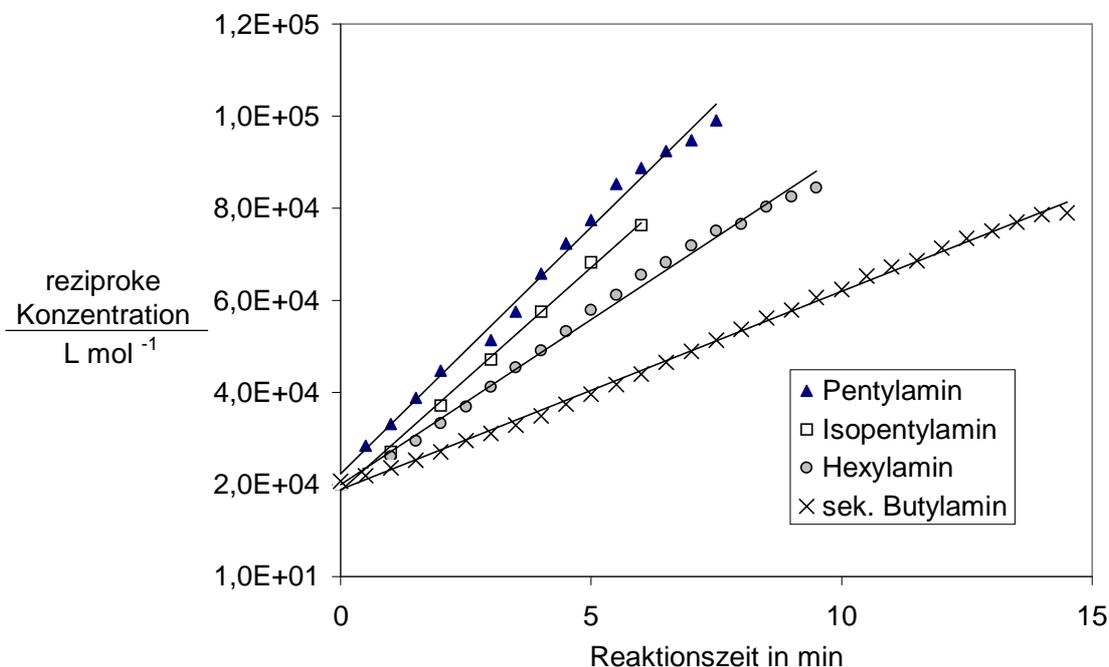


Abbildung 4.6: $1/c$ gegen t -Plot zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k . Anfangskonzentration c_0 von Pd(acac)₂ = $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$.

Die Auftragung der reziproken Konzentration von Pd(acac)₂ gegen die Zeit ergibt Geraden, die typisch für Reaktionen 2. Ordnung sind [130]. Aus den Steigungen der Geraden lassen sich die

Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktionen berechnen (s. Tabelle 4.3.). Die Korrelationskoeffizienten der Ausgleichsgeraden betragen $R > 0,98$.

Tabelle 4.3: UV-VIS-spektroskopisch bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k für die Adduktbildung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit primären Amin bei $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$.

	Pentylamin	Isopentylamin	Hexylamin	Sek.-Butylamin
$\frac{k}{\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}}$	178	162	120	72

4.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Extinktionskoeffizienten der Pd- und Rh-DTC werden nicht signifikant durch die Länge der Alkylseitenketten beeinflusst. Der Grund dafür ist, dass elektronische $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge des NCS_2 -Systems des Liganden, die für die stärksten Absorptionsbanden verantwortlich sind, nur geringfügig durch die Alkylreste am Stickstoffatom beeinflusst werden [131]. Yang et al. diskutieren dies auch am Beispiel verschiedener Diethyldithiocarbamate [132].

Bekannt ist, dass $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit Alkylphosphinen, Aminen und anderen Lewis-Basen stabile Addukte bilden kann [17]. Reaktionskinetische Messungen der Adduktbildung mit Tributylphosphin oder mit langkettigen Alkylaminen sind bisher nicht bekannt. Auch die Adduktbildung von $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ oder der langkettigen Pd-DTC mit Tributylphosphin sind nicht untersucht. Die Anlagerung von einem Molekül Tributylphosphin an Gemischtligand-Komplexe der Monothio- und Dithiocarbamate des Palladiums wird auch von van der Linden et al. bestätigt [133].

Die kinetischen Analysen ergeben, dass die Reaktion der Pd-DTC und von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit Tributylphosphin sehr schnell ($< 1\text{ s}$) und von $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ mit Tributylphosphin relativ langsam ($< 2\text{ min}$) erfolgt. Das Auftreten der isosbestischen Punkte zeigt, dass die Adduktbildung einheitlich und irreversibel erfolgt. Sehr langsam ($> 5\text{ min}$) verläuft hingegen die Adduktbildung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit den Alkylaminen. Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten ist hier deshalb erlaubt, weil ein Überschuss an Amin bei gleicher Anfangskonzentration an $\text{Pd}(\text{acac})_2$ zugesetzt wurde. Eine Verzweigung der Alkylamine wirkt sich durch die sterische Hinderung der Alkylreste geschwindigkeitsreduzierend auf die Reaktion aus.

Die geringere Reaktivität der Amine im Vergleich zu den Phosphoralkylen kann mit dem Konzept von Pearson [36] erklärt werden: Phosphor ist ein „weicherer“ Elektronendonator als Stickstoff und bildet daher stabilere Addukte mit dem „weichen“ Palladium(II)-Ion.

Addukte von Rhodium-DTC mit Triphenylphosphin werden von Exarchos und Robinson beschrieben [134]. Allerdings zeigen hier nur die kurzketigen Dithiocarbamate eine sehr langsame ($t > 24$ h) Anlagerung von Tributylphosphin an das Rh(III)-Zentrum, die für eine effektive SFE mit $scCO_2$ uninteressant ist.

Über die Struktur der Palladiumchelate-Addukte kann hier keine Aussage getroffen werden. Die vollständige Klärung der strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften der Addukte würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Redoxreaktionen am Metallzentrum, die Bildung von Dimeren oder von ionischen Komplexen können daher nicht ausgeschlossen werden.

Fazit:

Für die Steigerung der Effizienz bei der überkritischen Fluid Extraktion der DTC, der Oxinate und der Acetylacetonate des Palladiums sind Tributylphosphin und Alkylamine potentiell geeignete Zusatzstoffe, die durch die Adduktbildung die Chelatpolarität vermindern und dadurch die Löslichkeit in $scCO_2$ verbessern können.

5 Untersuchungen mit HPLC

Weil der hohe Druck, Temperaturen bis ca. 80 °C, die Wechselwirkung mit komprimierten Lösungsmitteln und der Chelat-Kontakt mit metallischen Oberflächen bei der HPLC (Hochdruckflüssigkeitschromatographie) vergleichbar mit den Bedingungen bei der überkritischen Fluid Extraktion sind, können durch die Chelatanalyse mit HPLC wichtige Informationen zur Stabilität der Chelate unter Hochdruckbedingungen gewonnen werden. Anhand der Retentionszeiten können zudem Chelat-Polaritäten abgeschätzt werden [135,136]. Lange Retentionszeiten bei der Verwendung einer unpolaren Umkehrphasen-HPLC-Trennsäule mit relativ polaren Eluenten wie Methanol deuten darauf hin, dass auch der Analyt relativ unpolar ist und wahrscheinlich eine gute Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln wie $scCO_2$ aufweisen wird [137].

Die Trennung der Chelate mit HPLC wird daher aus folgenden Gründen eingesetzt:

- Reinheitsprüfung der Chelate und Chelatextrakte
- Einfluss der Chelat-Struktur auf die Retention und Abschätzung der Löslichkeit in $scCO_2$
- Nachweis der Adduktbildung
- Überprüfung der Chelat-Stabilität bei hohem Druck und Temperatur

5.1 HPLC der Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate

5.1.1 Trennung homologer Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate

Geeignet zur Trennung der meisten Metall-DTC erwiesen sich HPLC-Trennsäulen mit einem Packungsmaterial, das an der Oberfläche mit unpolaren C_{18} -(n-Octadecyl)-Alkylketten modifiziert wurde. Diese HPLC-Säulen werden auch wegen ihrer „umgekehrten“ Polarität Umkehr- oder RP-HPLC-Phasen genannt. Geeignete Eluenten für die Trennung von homologen Palladium- und Rhodium-DTC sind Acetonitril oder Methanol. Acetonitril bewirkt eine bessere Auflösung R (Erläuterung s. Anhang A3) der Peaks mit $R = 2,6$ bei etwas längeren

Retentionszeiten im Vergleich zum preiswerten Methanol mit $R = 1,25$ (s. Abb. 5.1) [138]. Durch Beimischung von Chloroform wird die Polarität des Eluenten vermindert und damit die Retentionszeit der langkettigen DTC-Homologe verkürzt. Bei den kurzkettigen DTC mit der Alkylrestlänge $R = C_2 \dots C_4$ ist dann jedoch keine Trennung bis zur Basislinie möglich. Durch die Beimischung von Wasser bis zu 5 Volumenprozent verlängern sich die Retentionszeiten der langkettigen DTC extrem. Dann werden bis zu einer Alkylkettenlänge von $R = C_4$ gute Chelattrennungen erzielt.

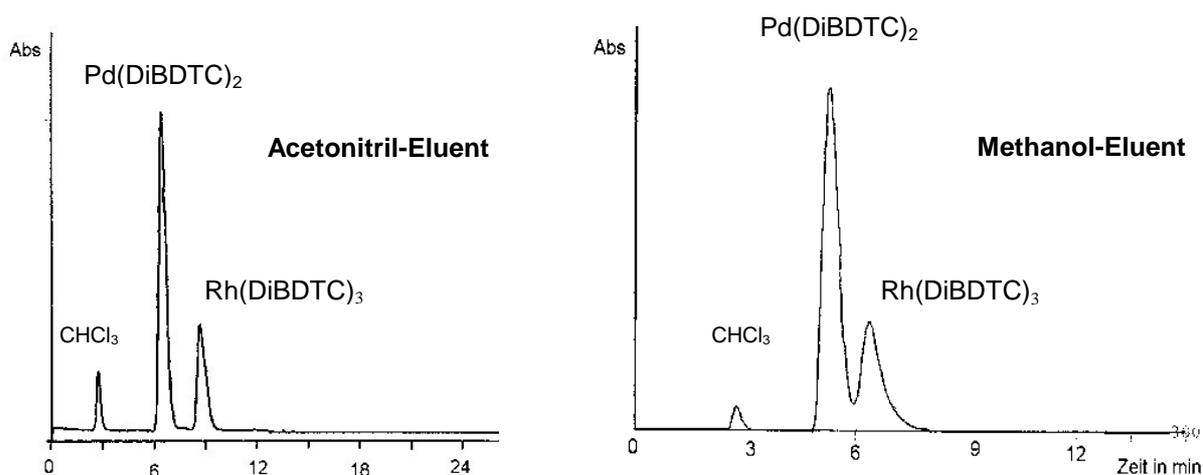


Abbildung 5.1: Trennung der Testmischung aus Pd- und Rh-Diisobutyldithiocarbamat in Chloroform gelöst mit verschiedenen Eluenten. Fließrate $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$, *Supersphere* RP18-Trennsäule, UV-Detektion bei 300 nm .

Retentionszeiten:

Zur Untersuchung des Retentionsverhaltens der DTC wurde frisch rektifiziertes, mikrofiltriertes ($0,45 \mu\text{m}$) und im Ultraschallbad ($t > 10 \text{ min}$) entgastes Methanol eingesetzt. Acetonitril (HPLC-Grade, Promochem) wurde nur im Ultraschallbad entgast und dann ohne Mikrofiltration verwendet. Benutzt wurde eine Lichrosphere RP18 Säule ($250 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$) der Firma Merck mit $7 \mu\text{m}$ Partikeln und Vorsäulenkartusche. Injiziert wurden jeweils $20 \mu\text{l}$ der Proben bei einer Fließrate von $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$.

Die Retentionszeiten der Dialkyldithiocarbamate sind auch abhängig von der Vorgeschichte der Trennsäule. Nach einer Regenerierung der Trennsäule musste die Chelat-Probe mehrmals injiziert werden, bis die Retentionszeiten konstant blieben. Jeder Chelat wurde zur genauen Identifizierung auch einzeln injiziert. Es zeigte sich dann, dass die Retentionszeiten der Pd-DTC immer kleiner als die Retentionszeiten der entsprechenden Rh-DTC sind. Zudem eluieren die Pd- und Rh-DTC mit verzweigten Alkylresten immer vor den entsprechenden unverzweigten n-Alkyl-Chelaten. Bei Verlängerung der Alkylreste um je ein Kohlenstoff-Atom verlängern sich

die Retentionszeiten mit einem exponentiellen Zuwachs. In Abbildung 5.2 sind die Retentionszeiten als Funktion der Kohlenstoffkettenlänge aufgetragen. Einzelne Daten zum Retentionsverhalten langkettiger Metall-DTC bei der RP-HPLC sind im Anhang A7 angegeben.

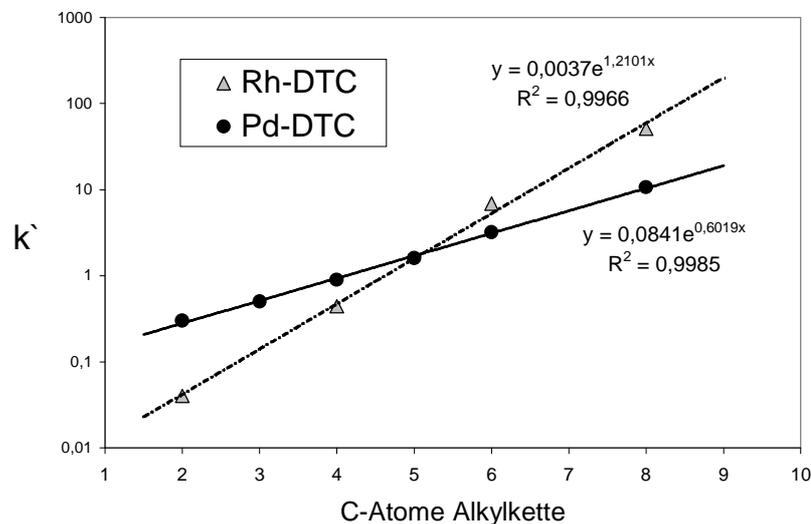


Abbildung 5.2: Kapazitätsfaktoren der Rh- und Pd-DTC im Vergleich. Trennung mit der *Supersphere* RP18 Trennsäule, Eluent 100% Methanol, Fließrate 1,0 mLmin⁻¹.

5.1.2 Temperaturabhängigkeit der Retention

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Retention der DTC wurde bei HPLC-System A eine ca. 50 cm lange 1/16“ Edelstahl-Kapillare vor die Trennsäule in den Säulenofen eingebaut. Dadurch wurde auch der Eluent schon vor der Säule auf die gewünschte Temperatur vorgewärmt. Der Einfluss der Temperatur auf die Retention der Rh- und Pd-DTC ist in Abbildung 5.3 und 5.4 dargestellt. Man erkennt, dass sich die Retentionszeit der langkettigen DTC bei steigender Temperatur von Eluent und Trennsäule besonders stark verkürzt. Eine Optimierung der Trennung von homologen Metall-DTC durch ein Temperaturprogramm, wie es in der Gaschromatographie üblich ist, ist damit auch hier möglich. Wegen des apparativen Aufwandes (Positionierung der Vorwärmerschleife und der Trennsäule in einen GC-Ofen mit Temperatursteuerung) konnte die Optimierung der DTC-Trennung mit einem Temperaturprogramm nicht weiter untersucht werden.

Der Druck von ca. 200 bar und Temperaturen bis zu 70 °C zeigen keinen destruktiven Einfluss auf die Rh-DTC und Pd-DTC. Durch die hohe Stabilität langkettiger Rh- und Pd-DTC sind damit optimale Voraussetzung für die Extraktion mit überkritischen Fluiden gegeben.

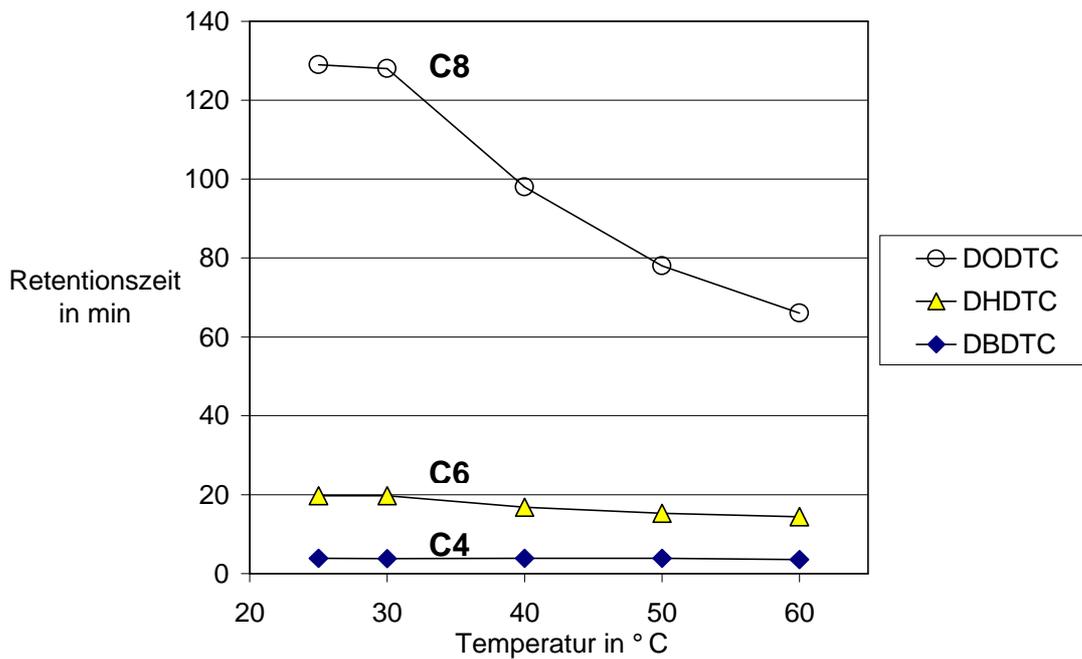


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der Retentionszeiten homologer Rh-DTC. Eluent: 100 % MeOH, *Lichrosphere* RP18-Trennsäule, Fließrate 1,0 mLmin⁻¹.

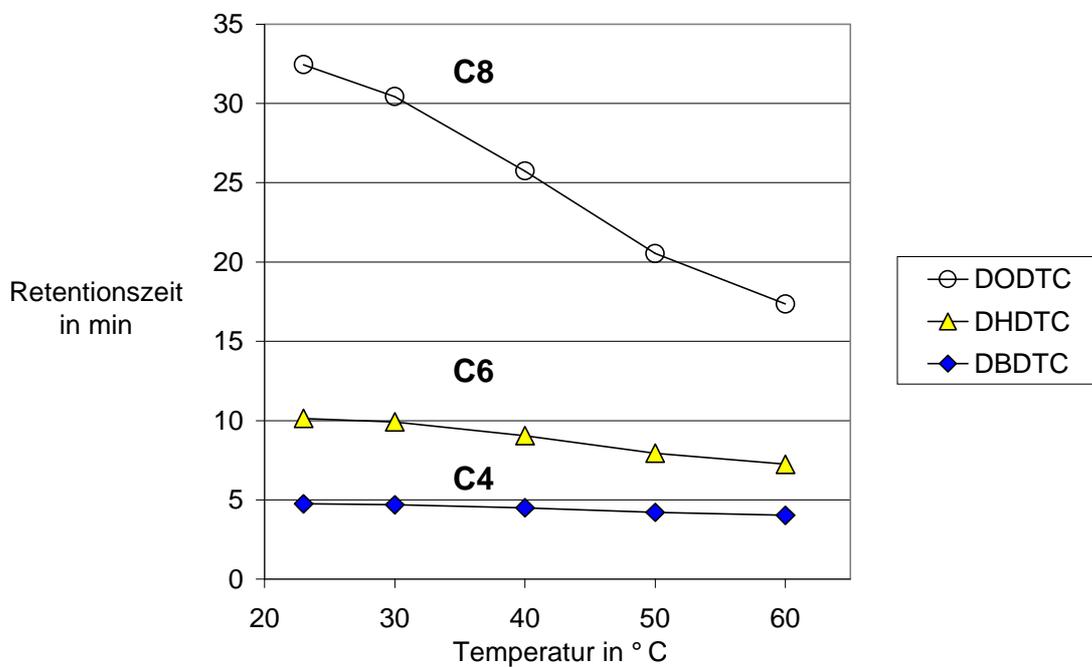


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit der Retentionszeiten homologer Pd-DTC. Eluent 100 % Methanol, *Lichrosphere* RP18-Trennsäule, Fließrate 1,0 mLmin⁻¹.

Zur optimalen Trennung aller Palladium- und Rhodium DTC bis zur Alkylkettenlänge $R = C_8$ in Analysenzeiten < 20 min erwies es sich am sinnvollsten, einen Eluentengradient zu programmieren. Dabei kann mit einer Methanol-Wassermischung (70/30) % Vol. begonnen werden. Zunächst werden damit die kurzkettigen Diethyl-, Diisopropyl- und Dipropyldithiocarbamate getrennt eluiert. Durch eine weitere Variation der Eluentenzusammensetzung zu 100 % Methanol nach 2 min und dann zu 100 % Chloroform nach weiteren 5 min werden auch die DTC bis $R = C_8$ bei einer Fließrate von $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$ in 15 min bis zur Basislinie getrennt.

5.1.3 Adsorptionenthalpien

Durch die Auftragung der natürlichen Logarithmen der Kapazitätsfaktoren der DTC gegen die reziproke absolute Temperatur können nach der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren (s. Gleichung 5.1) die Adsorptionenthalpien ΔH der DTC an das Packungsmaterial der HPLC-Säule bestimmt werden.

Gleichung 5.1:

$$\ln k' = -\frac{\Delta H}{RT} + A$$

In Abbildung 5.5 sind die Messwerte und Regressionsgeraden zur Bestimmung der Adsorptionenthalpien mit der Supersphere RP18 Trennsäule mit Methanol-Eluent dargestellt.

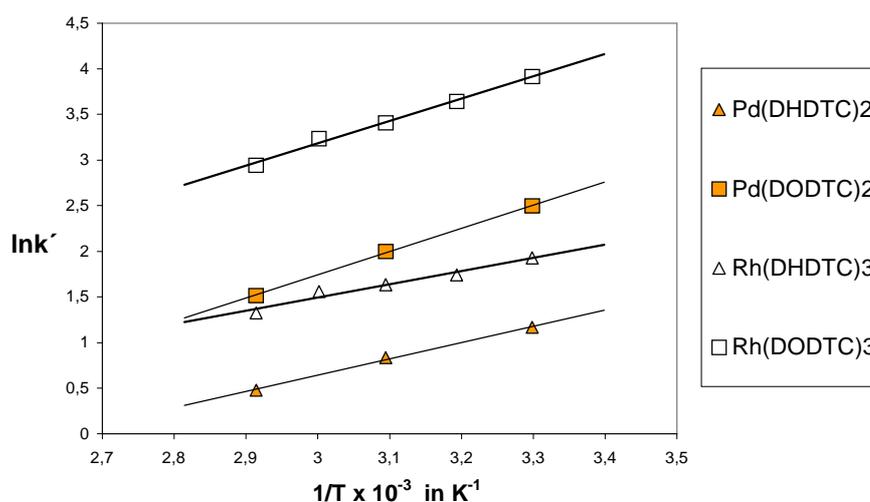


Abbildung 5.5: Van't Hoff-Auftragung von $\ln k'$ gegen T^{-1} zur Bestimmung von ΔH des Pd- und Rh- Dihexyl- und Dioctyldithiocarbamates an die stationäre Phase der Supersphere RP18-Trennsäule.

Aus den Steigungen der Regressionsgeraden wurden die in Abbildung 5.6 angegebenen Adsorptionsenthalpien der Dioctyl- und Dihexyldithiocarbamate berechnet.

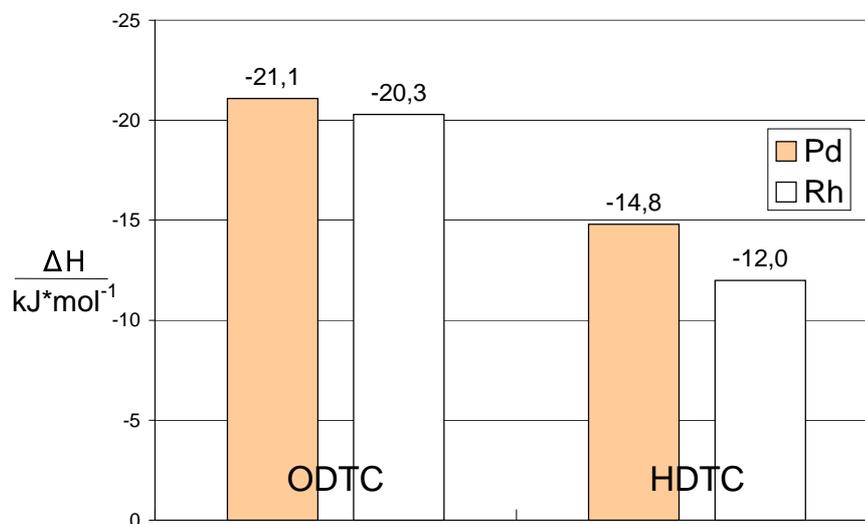


Abbildung 5.6: Adsorptionsenthalpien verschiedener Pd- und Rh-DTC aus HPLC-Messungen der Retentionszeiten bei verschiedenen Temperaturen.

Man erkennt, dass mit der Verlängerung der Alkylkettenlänge der DTC auch mehr Wärme bei der Adsorption an die stationäre Phase freigesetzt wird. Dies kann durch die geringere Polarität der langkettigen DTC erklärt werden, die eine höhere Affinität zur unpolaren RP18-Phase haben als DTC mit kürzeren Alkylketten. Die Größenordnung von ΔH zeigt, dass die DTC Chelate durch Physisorption an die Oberfläche der RP18-Phase gebunden und nicht durch Ausbildung von chemischen Bindungen retardiert werden [130]. Es wirken also Dispersions- oder Dipolkräfte zwischen der stationären RP18-Phase und den DTC.

Bei der Adsorption der Rh-DTC wird weniger Wärme frei als bei den Pd-DTC, was sich durch die kugelförmige Struktur der Rh-DTC im Vergleich zur planaren Struktur der Pd-DTC erklären lässt. Durch die Kugelform ist weniger Kontaktfläche mit der stationären RP-18 Phase möglich, was dann geringere Adsorptionswechselwirkungskräfte zur Folge hat.

5.1.4 Liganden-Austauschreaktionen der Pd(II)-Dialkyldithiocarbamate in Lösung

Bei den HPLC-Analysen der Palladium-DTC wurde beobachtet, dass bei Mischungen zweier Pd-DTC-Homologe nach einiger Zeit ein weiterer Substanzpeak im Chromatogramm auftritt, der zeitlich zwischen den Ausgangsverbindungen eluiert. Ligandenaustauschreaktionen bei Palladium-DTC wurden bislang nur von Wang et al. [139] bei Pd(DEDTC)₂ beschrieben.

In Abbildung 5.7 ist exemplarisch ein Chromatogramm einer Chelatmischung aus $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ und $\text{Pd}(\text{DiPeDTC})_2$ dargestellt, aus der sich der neue Gemischtligand-Chelat $\text{Pd}[(\text{DiBDTC})(\text{DiPeDTC})]$ gebildet hat und als weiterer Substanzpeak zwischen den Ausgangsverbindungen auftritt. Die Analyse der mit HPLC getrennten DTC mit dem scannenden Spectrafocus-UV-Detektor ergaben, dass die Absorptionsspektren der Gemischtligand-DTC die typische Form der Pd-DTC mit dem charakteristischen Absorptionsmaximum bei 302 nm aufweisen.

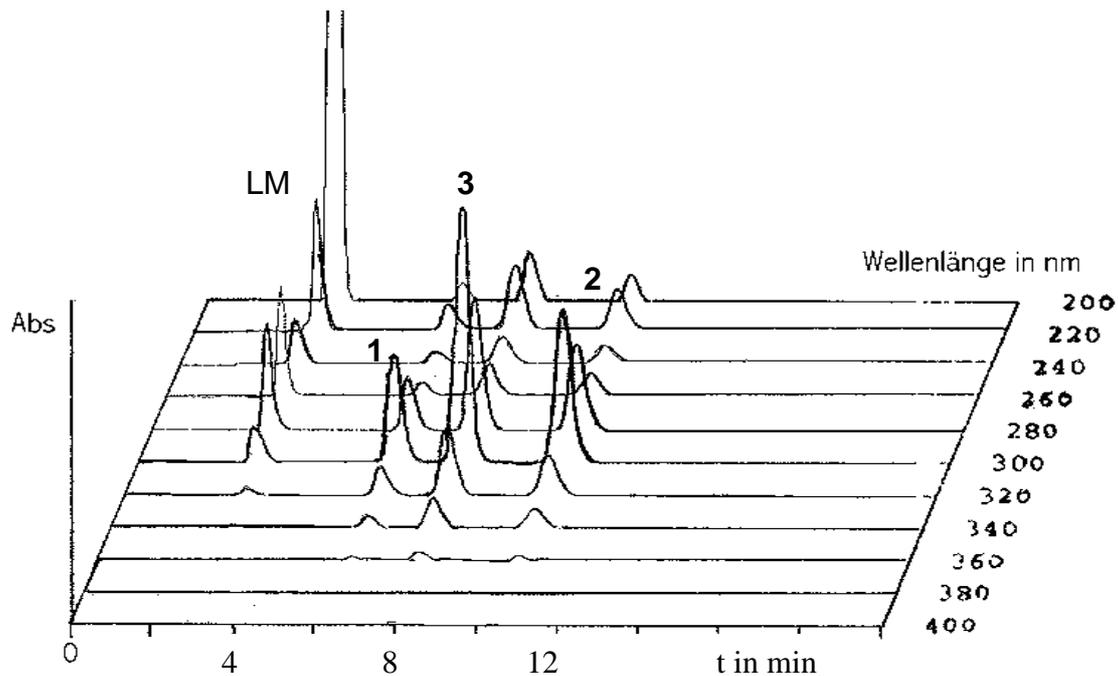


Abbildung 5.7: Trennung von (1) $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$, (2) $\text{Pd}(\text{DiPeDTC})_2$ und dem Gemischtligand-Chelat (3) $\text{Pd}[(\text{DiBDTC})(\text{DiPeDTC})]$ mit charakteristischen Absorptionsmaxima bei 302 nm. Detektion mit Spectrafocus UV-Detektor, *Lichrosphere* RP18 Trennsäule, Fließrate $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$, 100 % Methanol.

Zwischen den symmetrischen Ausgangschelaten (PdA_2 und PdB_2) und den unsymmetrischen Gemischtligand-Chelaten (PdAB) bildet sich wahrscheinlich ein dynamisches Gleichgewicht in Lösung aus, das je nach Struktur des Alkylrestes am DTC-Liganden unterschiedlich schnell eingestellt wird (s. Abb.5.8):

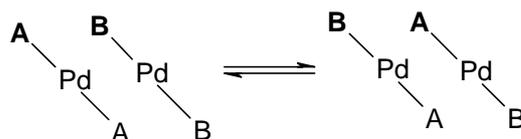


Abbildung 5.8: Bildung von unsymmetrischen Pd-DTC durch Ligandenaustausch zwischen symmetrischen Pd-DTC.

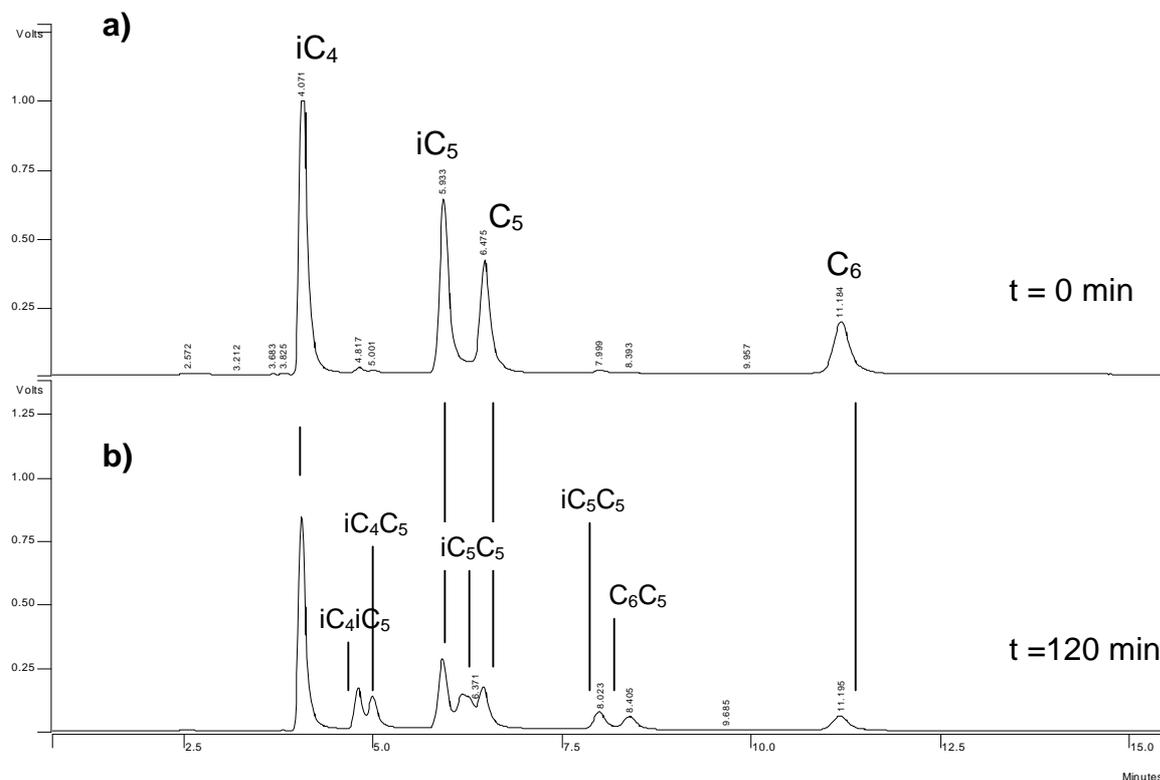


Abbildung 5.9: a) Chromatogramm einer Mischung von $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$, $\text{Pd}(\text{DiPeDTC})_2$, $\text{Pd}(\text{DPeDTC})_2$ und $\text{Pd}(\text{DHDTC})_2$ mit der *Purosphere RP18* Trennsäule, 100 % Acetonitril, Fließrate $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$, Detektion bei 300 nm. b) Gleiche Probe wie a) nach 2 h mit Gemischtligand-Peaks.

An den Chromatogrammen in Abbildung 5.9 wird deutlich, dass der Ligandenaustausch nur langsam erfolgt. Erst nach einer Wartezeit von ca. 120 min sind Substanzpeaks der unsymmetrischen Gemischtligand-Chelate erkennbar. Weiterführende Untersuchungen zur Kinetik der Pd-DTC Umlagerungen, die nicht Aufgabe dieser Arbeit sind, werden in der Diplomarbeit von Herrn C. Röger, Universität Siegen, beschrieben [140].

Durch die Kombinatorik der neun synthetisierten Pd-DTC des Typs PdA_2 ergibt sich theoretisch nach Ligandentransfer eine Gesamtzahl von 81 verschiedener Pd-DTC. Es fällt auf, dass die unsymmetrischen Pd-DTC mit gemischten Liganden nicht genau zwischen den symmetrischen DTC-Homologen eluieren, sondern etwas früher als der Mittelwert der Ausgangsverbindungen

(vgl. Abb. 5.9). Dies erklärt sich durch den exponentiellen und nicht linearen Zuwachs der Retentionszeiten bei Verlängerung der Alkylseitenketten der Pd-DTC.

Zwischen der Summe der C-Atome der längsten Alkylkette der Liganden L, der Summe der Verzweigungen B der Liganden und den Kapazitätsfaktoren k' der Pd-DTC konnte ein Zusammenhang aufgedeckt werden: Strukturverschiedene Pd-DTC mit gleicher Summe von L und B haben ähnliche Retentionszeiten (s. Tabelle 5.1). Je größer die Summe von L und B ist, desto größer werden auch die Retentionszeiten bzw. der Kapazitätsfaktoren der Pd-DTC. Damit kann aus Retentionszeit neuer Pd-DTC deren Ligand-Struktur vorhergesagt werden. Umgekehrt können bei bekannter Ligand-Struktur die zu erwartenden Retentionszeiten abgeschätzt werden. Weitere Daten zu den Kapazitätsfaktoren der symmetrischen und unsymmetrischen Pd-DTC bei Verwendung verschiedener Trennsäulen und Eluenten sind im Anhang A7 angegeben.

Tabelle 5.1: Beziehung zwischen Struktur und gemessenen k' -Werten symmetrischer (fett) und unsymmetrischer Pd(II)-DTC. Eluent Acetonitril, *Lichrosphere RP18e* HPLC-Trennsäule mit RP18-Vorsäulen-Kartusche, Fließrate $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

DTC-Liganden	Längste C-Kette L	Verzweigungen B	L+B	k'
C2/C2	4	0	4	0,35
iC3/iC3	4	2	6	0,48
C2/C4	6	0	6	0,59
iC3/iC4	5	2	7	0,63
iC3/C4	6	1	7	0,73
C2/iC5	6	1	7	0,86
C3/C3	6	0	6	0,88
C2/C5	7	0	7	0,90
iC3/iC5	6	2	8	1,08
iC4/iC4	6	2	8	1,34
C2/C6	8	0	8	1,44
C4/C4	8	0	8	1,55
iC4/iC5	7	2	9	1,80
iC3/C6	8	1	9	1,86
iC4/C5	8	1	9	1,87
C4/C5	9	0	9	2,04
iC5/iC5	8	2	10	3,00
iC5/C5	9	1	10	3,21
C4/C6	10	0	10	3,22
C5/C5	10	0	10	3,37
C6/C6	12	0	12	5,25
C8/C8	16	0	16	22,0

5.1.5 Einfluss von Tributylphosphin auf die HPLC von Pd(II)-DTC

Wurden Gemische verschiedener Pd-DTC in Chloroform mit 20 μL Tributylphosphin versetzt, zeigte sich bei der chromatographischen Analyse der Gemische mit HPLC, dass keine Substanzen mehr (mit Absorptionen im Wellenlängenbereich von 200...400 nm) detektiert werden konnten. Die Chromatogramme der Rh-DTC blieben hingegen unverändert. In den Chromatogrammen in Abbildung 5.10 sind diese Effekte dargestellt.

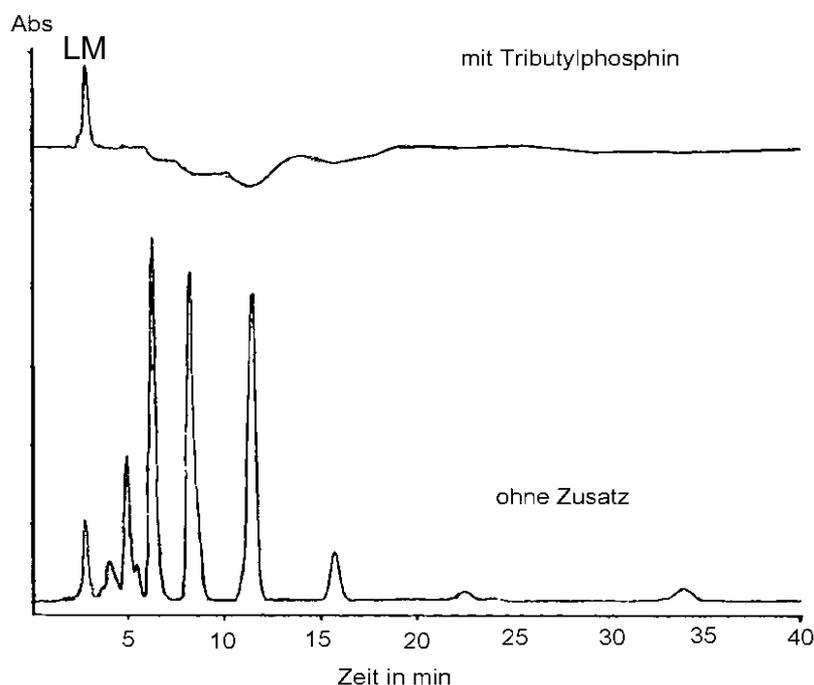


Abbildung 5.10: Einfluss von Tributylphosphin auf die HPLC homologer Pd-DTC. *Lichrosphere* Trennsäule. Eluent: 100 % Acetonitri, Fließrate 1,0 mLmin⁻¹, Detektion bei 300 nm.

Das Verschwinden der Pd-DTC-Peaks bei der HPLC zeigt also, in Übereinstimmung zu den Ergebnissen mit UV-VIS-Spektroskopie, dass neue Chelatspezies durch die Zugabe von Tributylphosphin entstehen. In den Chromatogrammen konnten jedoch keine Substanzen mit den typischen Absorptionsspektren der Pd-DTC-Tributylphosphin-Addukte (vgl. Abb. 4.1) mit dem Absorptionsmaximum bei 274 nm detektiert werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Pd-DTC durch Tributylphosphin entweder HPLC-instabil werden oder durch Adduktbildung eine wesentlich geringere Polarität aufweisen als die DTC und dadurch auch stärker retardiert werden. Die zweite Annahme, dass die Polarität der Addukte wesentlich geringer ist als die der

ursprünglichen Pd-DTC, wird auch durch die SFE-Experimente in Kapitel 6 bestätigt. Es ist anzunehmen, dass die unpolaren Pd-DTC Tributylphosphin-Addukte fester an die unpolare RP18-Phase adsorbiert werden als die reinen Pd-DTC und daher extrem lange Retentionszeiten aufweisen. Auf eine weitere Optimierung der HPLC für die Untersuchung der Addukte mit stärkeren Eluenten wurde hier verzichtet, weil das nicht Ziel dieser Arbeit ist.

5.2 HPLC der Pd(II)- und Rh(III)- β -Diketonate

Trennmethoden für β -Diketonate werden bereits in der Literatur beschrieben [141,142]. Das Retentionsverhalten der β -Diketonate wird stark durch die Struktur und Eigenschaft des Liganden beeinflusst [143]. Die Trennung der Acetylacetonate des Rhodiums und Palladiums gelingt mit Methanol-Wasser- oder Acetonitril-Wassergemischen an RP-18 Trennsäulen. Für die Trennung der Acetylacetonate (acac) bis zur Basislinie müssen mindestens 30 % Vol. Wasser zugesetzt werden (s. Abb. 5.11). Hier eluiert im Gegensatz zu den DTC das $\text{Rh}(\text{acac})_3$ vor $\text{Pd}(\text{acac})_2$. Die Ursache für diese Umkehr der Elutionsfolge ist bisher nicht vollständig geklärt. Die Acetylacetonate haben, aufgrund des ähnlichen chromatographischen Verhaltens auch eine den Diethyldithiocarbamaten (DEDTC) vergleichbar hohe Polarität. Das bestätigt sich auch später bei den Löslichkeitsmessungen in scCO_2 (vgl. Kapitel 6).

Haben die β -Diketon-Liganden langkettige Alkylreste, verlieren auch die Chelate zunehmend an Polarität und neigen dazu, stark an der RP-18 Phase retardiert zu werden. Daher ist dann die Wahl eines stärkeren Eluenten (z.B. Methanol oder Acetonitril) ohne Wasserzusatz notwendig, um Analysenzeiten < 20 min zu erzielen. Die Trennung des unpolaren $\text{Pd}(\text{thd})_2$, $\text{Rh}(\text{thd})_3$ (2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionate = thd) und der mer/fac-Isomere des 2,2,7-Trimethyloktan-3,5-dionats, $\text{Rh}(\text{tod})_3$, gelingt beispielsweise mit 100 % Methanol-Eluent und einer RP18-Trennsäule bei einer Fließrate von $1,0 \text{ mLmin}^{-1}$ bis zur Basislinie in ca. 10 min (HPLC-Chromatogramm s. Anhang A9).

5.2.1 Einfluss von Tributylphosphin und primärer Alkylaminen

Durch die Zugabe eines molaren Überschusses von primären Aminen oder von Tributylphosphin zu einer Lösung der Mischung von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ und $\text{Rh}(\text{acac})_3$ zeigt sich, dass der Substanz-Peak für $\text{Pd}(\text{acac})_2$ im Chromatogramm verschwindet (s. Abb. 5.11). Die Polarität des Adduktes unterscheidet sich demnach von der Polarität des unveränderten $\text{Pd}(\text{acac})_2$. $\text{Rh}(\text{acac})_3$ zeigt keine Änderung durch die Zusätze.

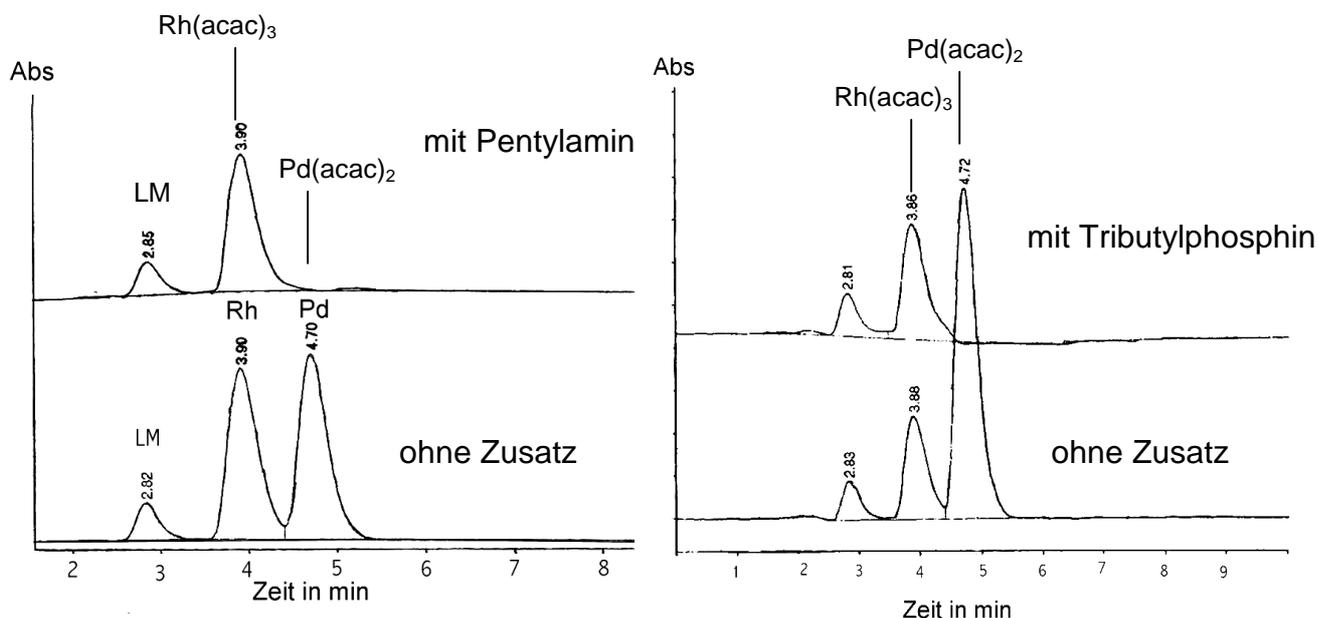


Abbildung 5.11: Trennung von Pd(acac)₂ und Rh(acac)₃ mit RP-HPLC. Einfluss von Pentylamin bzw. Tributylphosphinzusatz. Eluent: Acetonitril/Wasser 70:30 % Vol., Fließrate 1,0 mLmin⁻¹, Detektionswellenlänge 300 nm.

5.3 HPLC der Pd(II)-und Rh(III)-8-Hydroxychinolate

Methoden zur Trennung der Edelmetalloxinate mit Normalphasen- oder Umkehrphasen-HPLC werden von Wenclawiak und Bickman [122,144,145] beschrieben. Eine Variation dieser Trennmethode für Oxinate wurde hier angewandt. Es zeigte sich, dass mit Gemischen aus Chloroform oder Methylenchlorid mit Tetrahydrofuran eine Trennung bis zur Basislinie von Palladium- und Rhodiumoxinat an Silicagel-Normalphasensäulen in ca. 6 min erzielt werden kann (s. Abb. 5.12).

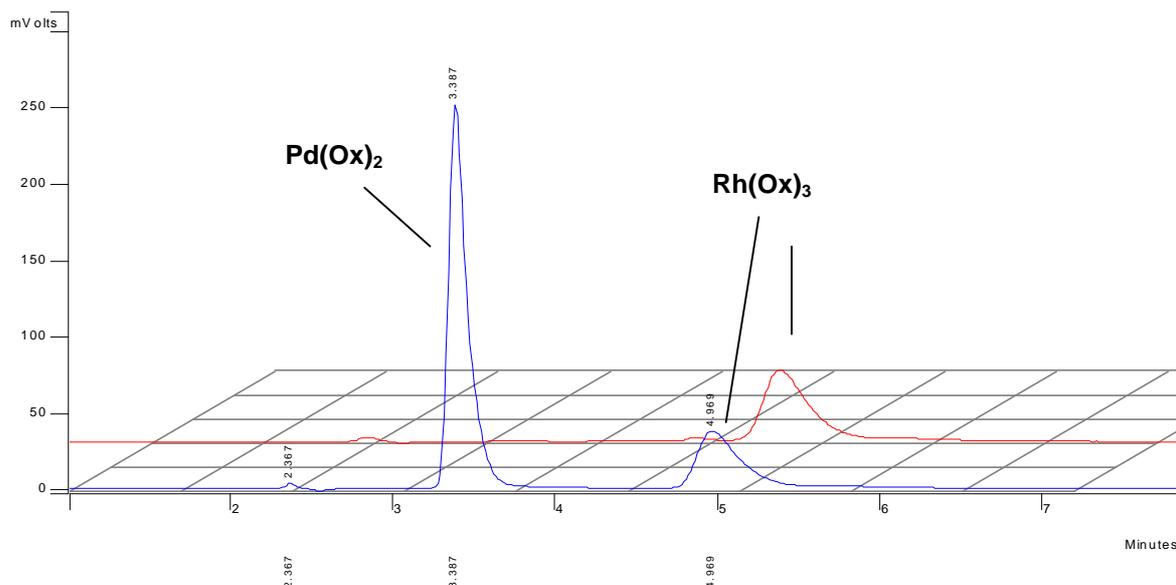


Abbildung 5.12: Trennung von Palladium- und Rhodiumoxinat mit NP-HPLC. Trennsäule: Hibar Si60 (Merck) - 250 x 4,6 mm - Eluent: CHCl_3/THF 3:2 % Vol. - Fließrate $1,5 \text{ mLmin}^{-1}$. Detektion bei 430 nm. Chromatogramm oben: Chelatgemisch nach Zusatz von Tributylphosphin.

5.3.1 Einfluss von Tributylphosphin

Die Zugabe von Tributylphosphin bewirkt in der Chromatographie der Oxinate das „Verschwinden“ des Substanzpeaks für Palladiumoxinat, weil die Adduktverbindung auch hier ein anderes Retentionsverhalten unter den gegebenen Bedingungen zeigt. Dies wird durch die Detektion mit dem Spectrafocus-UV-Detektor bestätigt, weil im Wellenlängenbereich von 200...400 nm keine Substanzabsorptionen zu verzeichnen sind. Rhodiumoxinat bleibt durch Tributylphosphin unbeeinflusst. Tributylphosphat (TBP) zeigt hingegen keinen Einfluss auf die Trennung von $\text{Rh}(\text{Ox})_3$ und $\text{Pd}(\text{Ox})_2$. Das bedeutet, dass TBP im Gegensatz zum PBU_3 nicht mit den Oxinaten reagiert. In Abbildung 5.12 ist dargestellt, wie sich die Zugabe von Tributylphosphin auf die Chromatogramme von $\text{Rh}(\text{Ox})_3$ und $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ auswirkt.

5.4 Diskussion

Untersuchungen zum Retentionsverhalten langkettiger DTC, speziell des Rhodiums und des Palladiums mit RP-HPLC, sind bisher nicht bekannt. Lediglich Dilli und Tong [146] berichten über die Trennung homologer Dialkydithiocarbamate der Elemente $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{As}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ und $\text{Cr}(\text{III})$ bis zur Kettenlänge $\text{R} = \text{C}_5$. Im Gegensatz zu den labilen DTC der Metalle Fe, As, Zn und Pb zeigen die DTC von Rhodium und Palladium

eine hohe Stabilität bei der RP-HPLC. Die exponentielle Zunahme der Retentionszeiten bei Verlängerung der Alkylkettenlänge zeigt, dass auch die hydrophoben Eigenschaften der Chelate zunehmen. Die Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln wie $scCO_2$, sollte demnach auch eine Steigerung bei Verlängerung der Kettenlänge aufweisen, wie in Kapitel 6 bestätigt wird. Allerdings hat auch die Molekularmasse der Chelate und der Diffusionskoeffizient (s. Abschn. 6.3.4) der Moleküle einen Einfluss auf die Retentionszeiten [135]. Damit erklären sich die im Vergleich zum Palladium längeren Retentionszeiten der Rhodium- DTC unter gleichen Bedingungen.

Die Temperaturerhöhung des Eluenten und der Trennsäule zeigt einen besonders starken Einfluss auf die Retentionszeiten der langkettigen DTC. Dieses für die HPLC typische Verhalten kann durch die geringere Viskosität des Eluenten und der daraus resultierenden schnelleren Diffusion der Chelatmoleküle zwischen stationärer und mobiler Phase erklärt werden [23].

Außergewöhnlich ist die hohe Druck- und Temperaturstabilität der Rhodium- und Palladium-DTC, die bei der SFE von Vorteil ist. Im Gegensatz zu den DTC anderer Metalle ist keine Zersetzung bis mindestens 70 °C und ca. 200 bar bei der HPLC zu beobachten. Ichinoki et al. konnten zeigen, dass auch die Tetramethyldithiocarbamate und Hexamethyldithiocarbamate des Ni (II), Cu(II), Hg(II), und Co(III) bis zu 50 °C HPLC-stabil sind, die thermisch labileren Chelate des Bi(II), Cd(II) und Pb(II) sich aber bereits ab 40 °C zersetzen [147]. Die Acetylacetonate und Diethyldithiocarbamate haben vergleichbare Retentionszeiten bei der Trennung mit Methanol-Wassergemischen. Die geringe Affinität zur stationären Phase zeigt, dass diese „kleinen“ Chelate eine hohe Polarität aufweisen und nur wenig löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie $scCO_2$ sind, wie in Kapitel 6 bestätigt wird.

Die Resultate sprechen dafür, dass sich bei den Pd-DTC in Lösung durch Ligandenaustauschreaktionen die thermodynamisch stabileren Gemischtligand-Chelate bilden. Erklärt werden kann dies durch den Zuwachs der Entropie ΔS bei der Bildung von unsymmetrischen Chelaten: Die Freie Enthalpie ΔG wird negativ und erlaubt damit auch eine kinetisch gehinderte Umlagerung. Bei den Rh-DTC konnte dieses Phänomen nicht beobachtet werden, weil hier vermutlich eine hohe Aktivierungsenergie aufgewendet werden muss, um die stabile oktaedrische Koordination aufzuheben. Zudem ist ein Angriff von Zweitliganden am Rhodium durch die räumliche Abschirmung des Zentralions erschwert [148].

6 Chelatextraktion und Löslichkeit

6.1 Extraktionen mit n-Hexan

6.1.1 Hexanextraktion reiner Chelate

Zur Löslichkeitsabschätzung der Chelate in scCO_2 wurde zunächst die Extrahierbarkeit der Chelate mit n-Hexan untersucht. Dazu wurde in Reagenzgläsern ein Überschuss (ca. 0,5 g) der reinen Chelate mit genau 5,0 mL destilliertem n-Hexan versetzt und die Mischung für jeweils 5,0 min im Ultraschallbad behandelt, geschüttelt und dann für 48 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Von der gesättigten Hexanphase (Bodensatz sichtbar) wurden dann mit einer Eppendorf-Pipette 2,0 ($\pm 0,015$) mL in Bechergläser abpipettiert. Dann wurde im Stickstoffstrom das Hexan verdampft und der Chelatrückstand mit 10,0 mL heißem Königswasser aufgeschlossen. Die Metallanalyse der Aufschlüsse erfolgte nach Verdünnung der Lösungen mit Wasser auf 100,0 mL mit ICP-OES. In Tabelle 6.1 sind die aus der ICP-OES Analyse bestimmten Metallgehalte und die daraus berechneten Hexanlöslichkeiten der Chelate angegeben.

Tabelle 6.1: Metallgehalte der Chelatextrakte nach Königswasseraufschluss mit ICP-OES und die daraus berechneten Näherungswerte der Chelat-Hexanlöslichkeiten.

Chelat	gelöstes Metall in mgL^{-1}	Hexanlöslichkeit der Chelate in molL^{-1}
β-Diketonate		
Pd(acac) ₂	35	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Rh(acac) ₃	77	$7,5 \cdot 10^{-4}$
Pd(thd) ₂	2597	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Pd(hfa) ₂	> 451	> $4,2 \cdot 10^{-4}$
Rh(hfa) ₃	163	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Oxinate (Ox)		
Rh(Ox) ₃	(5)	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Pd(Ox) ₂	(1)	$1,3 \cdot 10^{-5}$
Dialkyldithiocarbamate (DTC)		
Rh(DiBDTC) ₃	39	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Rh(DBDTC) ₃	29	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Rh(DHDTC) ₃	8	$7,3 \cdot 10^{-5}$
Rh(DODTC) ₃	17	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Pd(DiPrDTC) ₂	5,8	$5,5 \cdot 10^{-5}$
Pd(DPeDTC) ₂	55	$5,1 \cdot 10^{-4}$
Pd(DiBDTC) ₂	212	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Pd(DHDTC) ₂	22	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Die höchsten Löslichkeiten in Hexan zeigen Pd(thd)₂ und Pd(hfa)₂. Für die Löslichkeitsbestimmung von Pd(hfa)₂ lag nicht genug Substanz zur Herstellung einer gesättigten

Lösung vor, deshalb kann nur ein Mindestwert für die Löslichkeit angegeben werden. Die Oxinate sind nahezu unlöslich in Hexan. Dies wird auch durch die photometrischen Analysen in Abschnitt 6.1.2 bestätigt. Berücksichtigt werden muss, dass die Werte für die Hexanlöslichkeit der Oxinate nur Näherungswerte sind, da die Metallkonzentrationen bei der Messung mit ICP-OES im Bereich der Nachweisgrenze für Rhodium ($103 \mu\text{gL}^{-1}$) und Palladium ($241 \mu\text{gL}^{-1}$) lag [108]. Optimale Lösungsmittel für die Oxinate wären Dichlormethan oder Chloroform. Die Löslichkeit der DTC ist am höchsten bei den Liganden mit Diisobutylresten. Bei kürzeren oder längeren Alkylketten als $R = C_4$ sind die Hexanlöslichkeiten geringer. Die Diisobutyldithiocarbamate (DiBDTC) des Rhodiums lösen sich etwas besser als die Dibutyldithiocarbamate (DBDTC). Die Hexanlöslichkeiten wurden mit dieser Methode nur einmal bestimmt, weil dazu größere Mengen der teuren und aufwändig darzustellenden Chelate zerstört werden müssen.

6.1.2 Hexanextraktion der Oxinate mit Zusätzen

Durch die Zusätze von unterschiedlichen Mengen an Aminen zum Solvens Hexan konnte eine Löslichkeitssteigerung des $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ im Vergleich zu der minimalen Löslichkeit in reinem Hexan (vgl. Tabelle 6.1) beobachtet werden. In Abb. 6.1 sind die berechneten Chelatlöslichkeiten angegeben, die nach der Flüssig-flüssig-Extraktion des $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ aus wässriger Lösung mit unterschiedlichen Zusätzen an Diisobutylamin photometrisch bestimmt wurden.

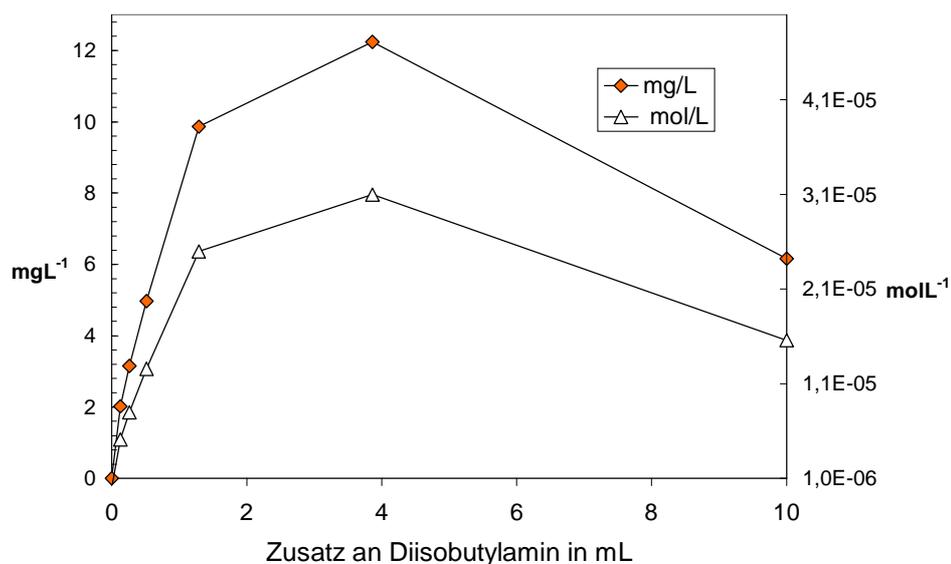


Abbildung 6.1: Zunahme der Löslichkeit von $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ in Hexan nach der Flüssig-flüssig-Extraktion aus wässriger Lösung bei Zusatz von Diisobutylamin.

Diisobutylamin zeigte beim Rhodiumoxinat hingegen keine deutliche Verbesserung der Löslichkeit in Hexan. Rhodiumoxinat konnte aber durch Zusätze von n-Butanol verbessert in Hexan gelöst werden (s. Abbildung 6.2).

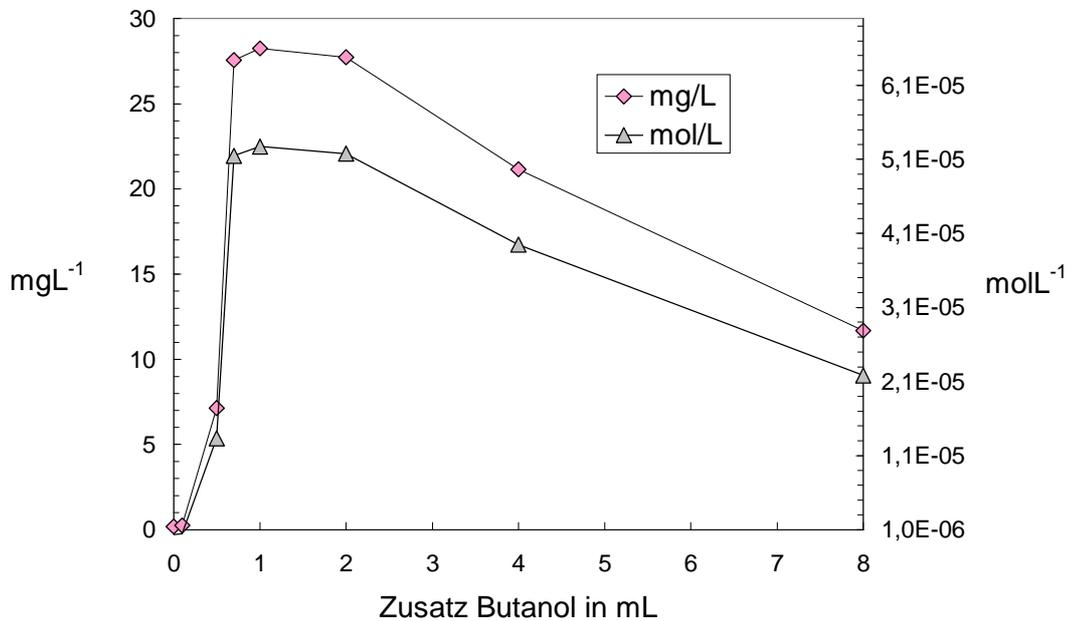


Abbildung 6.2: Zunahme der Löslichkeit von $\text{Rh}(\text{Ox})_2$ in Hexan nach der Flüssig-flüssig-Extraktion aus wässriger Lösung bei Zusatz von n-Butanol.

Die Extraktionsversuche mit n-Hexan wurden nach folgender Arbeitsvorschrift durchgeführt:

In einen 250 mL Schütteltrichter werden 5 mL Essigsäure-Acetat-Puffer (pH=4,5) gegeben. Dazu wird genau 1 mL einer Palladium(II)chlorid (= 1 mg Pd) bzw. 1 mL Rhodium(III)chlorid-Standardlösung (= 1 mg Rh) in 10 % HCl und entsprechende Mengen des Zusatzstoffes gegeben und kräftig geschüttelt. Dann wird genau 1 mL einer Lösung von 8-Hydroxychinolin ($c = 4 \text{ gL}^{-1}$) in n-Hexan zugegeben, mit n-Hexan bis zu einem Gesamtvolumen von 15 mL organischer Phase aufgefüllt (je nach Volumen Zusatzstoff) und für drei min geschüttelt. Die wässrige Phase wird verworfen. Die organische Phase wird direkt durch einen Faltenfilter aus Papier in einen 25 mL Messkolben abgefüllt. Die Messkolben werden dann mit Hexan aufgefüllt und mit dem UV-VIS-Spektralphotometer Cary 50 in 1 cm Küvetten bei 430 nm gegen Hexan gemessen.

6.1.3 Hexanextraktion von Rh- und Pd-Aminkomplexen

Wurden Lösungen von Rhodium(III)chlorid oder Palladium(II)chlorid in 10 %iger Salzsäure mit einem Überschuss an sekundären Aminen geschüttelt, bildeten sich gelbe Aminkomplexe, die

sich teilweise gut in Hexan lösen. Bei der Umsetzung wird zunächst die Salzsäure durch das Amin neutralisiert. Es kann dabei zur Abscheidung von schwerlöslichen Amin-Hydrochloriden, besonders bei Dipentylamin und Dihexylamin, kommen. Bei der Umsetzung mit Rhodiumlösungen ist eine Erwärmung auf ca. 80 °C für ca. 5 min notwendig, bis die Reaktion an der Gelbfärbung des Gemisches erkennbar wird. Bei Zugabe von Hexan kann dann ein Teil des Aminkomplexes extrahiert werden, was auch durch die Gelbfärbung der Hexanphase deutlich wird.

Quantitative Bestimmung der Extraktionsausbeuten von Amin-Metallextrakten mit AAS:

Zur quantitativen Bestimmung der Extrahierbarkeit mit sekundären Aminen wurden in 10 mL-Reaktionsgefäßen jeweils 100 µg Pd oder 100 µg Rh als Chloride in 100 µL 10%iger Salzsäure gelöst aus einer Standardlösung ($c = 1,0 \text{ gL}^{-1}$) pipettiert. Dazu wurde dann 200 µL sek. Amin gegeben und in der Schüttelmaschine vermischt. Die Mischungen wurden dann 20 min im Wasserbad bei 80 °C erwärmt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden schließlich 5 mL Hexan zugegeben und bei geschlossenem Reagenzglas mehrmals kräftig an der Schüttelmaschine extrahiert. Im Scheidetrichter wurde dann die wässrige Phase von der Hexanphase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit ca. 1 mL 10 % iger Salzsäure angesäuert und dann in Messkolben für die Messung mit AAS mit entionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Ergebnisse der AAS Messung sind in Abb. 6.3 dargestellt.

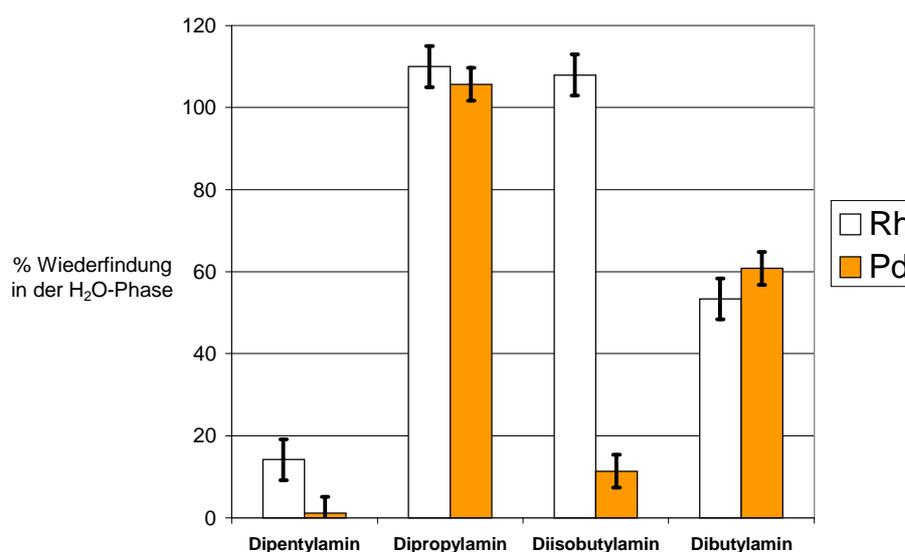


Abbildung 6.3: Wiederfindung von 100 µg Pd bzw. 100 µg Rh nach der Reaktion mit sek. Aminen und der Extraktion mit n-Hexan. Ergebnisse der Analyse mit Flammen-AAS. Unsicherheit aus AAS-Kalibrierdaten (vgl. Anhang A6).

Die Hexanextraktion von Palladium als Diisobutylamin-Komplex konnte auch als photometrisches Verfahren für die Quantifizierung von Palladium im μg -Bereich eingesetzt werden. Einzelheiten und Verfahrenskenndaten dazu sind im Anhang A6 angegeben.

6.1.4 Hexanextraktion mit Cyanex-302

Es wurde jeweils 1,0 mL der Palladium- bzw. Rhodiumchlorid-Standardlösung (zertifizierte AAS-Standardlösungen von Fluka) entsprechend 1,0 mg Metall in Reaktionsgefäße aus Glas pipettiert. Dazu wurde genau 1,0 g Cyanex-302, das sich als ölige Phase auf der wässrigen Phase abschied, zugefügt. Die Reaktionsmischungen wurden geschüttelt und für 5,0 min in ein 80 °C warmes Wasserbad gegeben und erneut mit einer Schüttelmaschine mehrmals kräftig durchmischt. Die Cyanex-302-Phase der palladiumhaltigen Probe färbte sich dabei dunkelbraun, die wässrige Phase wurde farblos. Bei der Probe mit Rhodium blieb die wässrige Phase rosa gefärbt, die Cyanex-302 Phase farblos. Die Mischungen wurde dann jeweils mit 10,0 mL destilliertem Hexan versetzt und erneut kräftig geschüttelt. Die wässrige Phase wurde mit einem Scheidetrichter abgetrennt und in Messkolben mit destilliertem Wasser auf 10,0 mL aufgefüllt und mit Flammen-AAS analysiert. Die Wiederfindungsraten der eingesetzten Massen an Palladium und Rhodium in der wässrigen Phase betragen schließlich $\sim 0,5\%$ für Palladium und $\sim 98,0\%$ für Rhodium.

Dieses Experiment zeigt, dass mit Cyanex-302 eine Trennung von Pd und Rh durch Hexanextraktion möglich ist, auch wenn die Metalle in 10 %iger Salzsäure als Chloride vorliegen. Die gute Löslichkeit des Komplexes aus Pd und Cyanex-302 in Hexan ist daher vielversprechend für eine Extraktionsmethode mit scCO_2 aus salzsaurer Lösung.

6.1.5 Diskussion

Die hier angewandte Methode zur Bestimmung der Hexanlöslichkeit der Chelate ist keine genaue Methode, sondern ermöglicht eine grobe Einstufung der Hexanlöslichkeiten. Der Aufwand für eine präzise Bestimmung der Hexanlöslichkeiten ist groß, bringt aber keinen zusätzlichen Informationsgewinn für das Ziel dieser Arbeit. Für eine genaue Löslichkeitsbestimmung müsste beispielsweise auf die genaue Einhaltung der Temperatur geachtet und durch Mehrfachextraktionen und Mehrfachanalysen der Extrakte bestimmt werden, ob das Verteilungsgleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase eingestellt ist.

Eine ausführliche Zusammenstellung der Verteilungskoeffizienten von Chelaten zwischen wässriger Phase und unpolaren organischen Lösungsmitteln wird von Sandell und Onishi

gegeben [38]. Genaue Angaben über Hexanlöslichkeiten der hier untersuchten Chelat-Gruppen sind nicht bekannt. Insbesondere von den langkettigen DTC sind keine Daten über Hexanlöslichkeiten oder von Verteilungskoeffizienten angegeben. Die hier gemessene Hexanlöslichkeit der Chelate kann nach folgender Ligand-Reihe eingestuft werden:



Das Gleichheitszeichen bedeutet hier, dass die Genauigkeit der hier eingesetzten Methode nicht ausreicht, einen signifikanten Unterschied der Löslichkeiten nachzuweisen. Aus den Messdaten geht hervor, dass Liganden mit Alkylkettenlängen von C₄...C₆ und speziell eine Verzweigung oder die Einführung der Tertiärbutyl-Gruppe [-C(CH₃)₃], vergleichbar der Cyanex-302-Struktur (Bis[(2,4,4-trimethylpentyl]thiophosphinsäure), die Hexanlöslichkeit wesentlich steigern. Bei Pd(hfa)₂ lag nicht genug Substanz vor, das für eine Analyse notwendige Volumen an gesättigter Lösung herzustellen. Die Löslichkeit der Hexafluoroacetylacetonate ist aber höher als die der entsprechenden Acetylacetonate und vermutlich geringer als die Löslichkeit der Chelate mit dem thd-Liganden. Die Untersuchungen zeigen zudem, dass Acetylacetonate gering und Oxinate nahezu unlöslich in Hexan sind. Die geringe Löslichkeit der Oxinate erklärt sich durch das aromatische System des Liganden. Vermutlich wird durch die räumliche Abschirmung des Zentralions durch raumerfüllende Alkylgruppen im Ligand die Polarität des Chelates stark verringert und dadurch die Hexanlöslichkeit erhöht. Bei planaren aromatischen Ligand-Systemen ist diese Raumerfüllung nicht gegeben und daher die Hexanlöslichkeit auch nur gering.

Die Bildung stabiler Addukten von Aminen und Alkylalkoholen mit Pd(Ox)₂ oder Rh(Ox)₃ wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben. Die Verbesserung der Extrahierbarkeit der frisch hergestellten Oxinate durch Amine und Alkohole ist einerseits auf eine Modifizierung des Hexans zurückzuführen, andererseits ist auch die Verdrängung von Wassermolekülen in der „Ligandensphäre“ durch die Zusätze denkbar, ohne dass eine stabile koordinative Bindung entsteht, die spektroskopisch nachweisbar wäre. Auch hier muss berücksichtigt werden, dass die Extraktionsausbeuten der Oxinate vom eingestellten pH-Wert, der Oxinkonzentration und der Extraktionsdauer abhängen. Die beobachtete Extrahierbarkeit der Oxinate und Aminkomplexe in Hexan gelingt nur, wenn die Verbindungen frisch hergestellt und direkt aus der Reaktionsmischung extrahiert wurden. Das deutet darauf hin, dass anfangs Wassermoleküle an die Chelate koordiniert sind, die dann durch Amine oder Alkohole substituiert werden. Ähnliche Effekte sind vom Zink(II)oxinat bekannt, bei dem durch den Zusatz von Aminen die Bildung der

Dihydrate und damit eine Ausfällung des Chelates aus Chloroform verhindert werden kann [58]. Durch den Überschuss an Oxin bei der Extraktion ist auch die Bildung von ionischen Komplexen des Typs $[\text{PdOx}_3][\text{NH}_2\text{R}_2]^+$ denkbar, die auch bei der Extraktion des Magnesiumoxinates mit Aminen auftreten.

Die Extraktionsversuche der Metallionen als Aminkomplexe zeigen, dass wiederum die Liganden mit den Alkylkettenlängen $\text{C}_4\text{...C}_6$ die höchste Hexanlöslichkeit bewirken und demzufolge die geringste Polarität aufweisen. Die genaue Struktur und Zusammensetzung der Aminkomplexe konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Vermutlich liegen hier ionische Assoziate des Typs $[\text{PdCl}_4]^{2-}[(\text{NR}_2\text{H}_2)_2]^{2+}$ vor. Die Hexanextraktion gelingt hier auch nur bei den frisch dargestellten Komplexen. Dies deutet analog zu den Oxinaten auf die Verdrängung von Hydratwasser durch die Amine hin. Zudem muss bedacht werden, dass die Polarität des Hexans durch gelöstes überschüssiges Amin erhöht wird und dadurch bessere Lösungseigenschaften für polare Stoffe erhält. Aufgrund der hohen Lipophilie (Fettlöslichkeit) der Palladium-Aminkomplexe, sollten diese Komplexe wie die Platin-Antitumorwirkstoffen auf eine cytotoxische Wirksamkeit hin untersucht werden, die bisher nicht in der Literatur erwähnt wird [21,19].

6.2 Löslichkeiten in überkritischem Kohlendioxid

Zum Vergleich der Chelatlöslichkeiten mit der hier eingesetzten dynamischen Extraktionsmethode mit den Ergebnissen anderer Autoren wurden die Chelate $\text{Cu}(\text{acac})_2$ und $\text{Cu}(\text{thd})_2$ ausgewählt.

6.2.1 Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Die Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in scCO_2 liegt nach Angaben von Lagalante et al. und Cross et al. im Bereich von $5 \cdot 10^{-6} \text{...} 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$ bei Temperaturen von $35 \text{...} 55 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druckbereich von $100 \text{...} 350 \text{ bar}$ [149,150]. In Abbildung 6.4 ist die Isotherme bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ der Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{acac})_2$ aus den Messungen von Lagalante et al. dargestellt. In Abb. 6.5 sind zum Vergleich dazu die Ergebnisse der eigenen Messung mit der Extraktionsmethode und einer gravimetrischen Bestimmung der extrahierten Chelatmengen bei 250 bar und verschiedenen Temperaturen dargestellt. Die Werte der eigenen Messung bei 250 bar und $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (ca. $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) liegen damit etwas über dem Literaturwert (ca. $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Die geringfügig höheren

Werte lassen sich vermutlich durch Lösungsmittelreste erklären, die bei der Kristallisation in den Chelat eingelagert wurden und dann bei der Wägung zu größeren Massen führten.

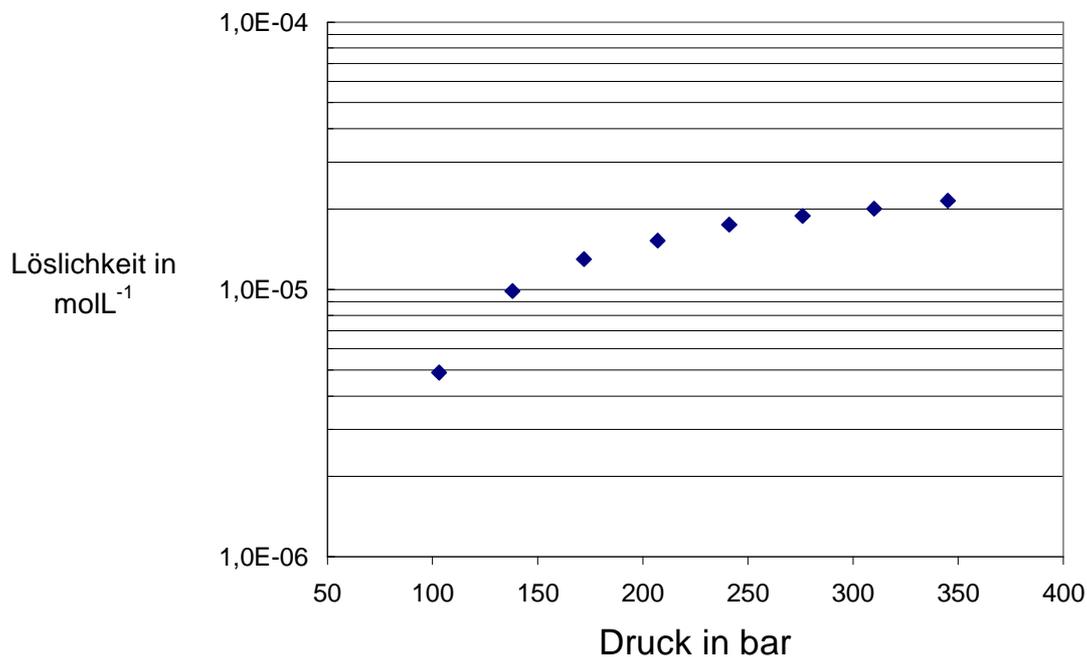


Abbildung 6.4: Literaturdaten zur Löslichkeiten von $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in scCO_2 . Isotherme bei 40 °C bestimmt von Lagalante et al. [149].

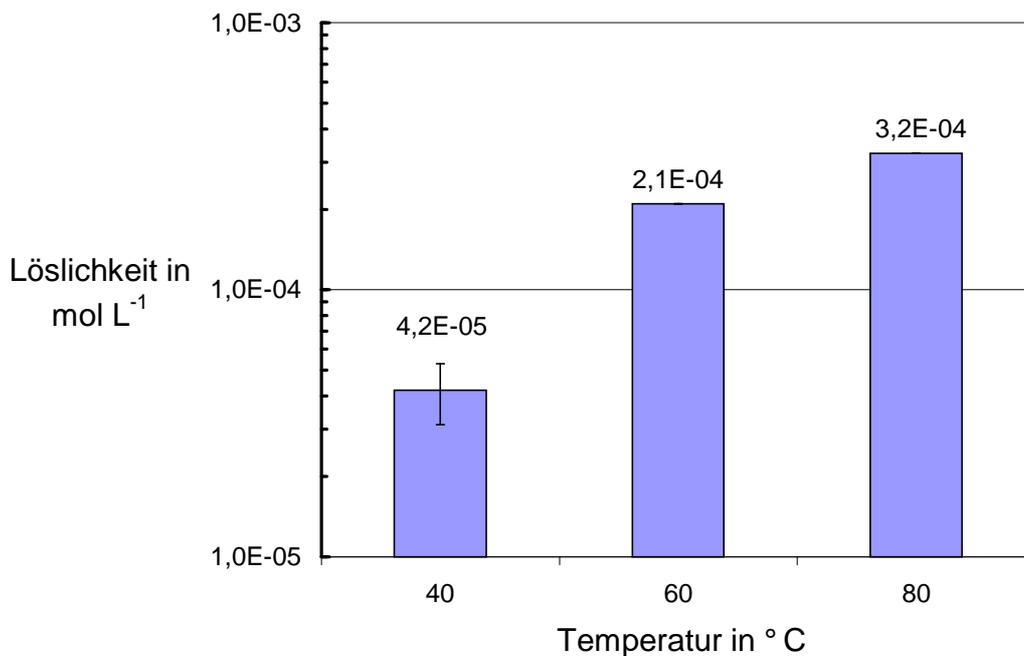


Abbildung 6.5: Löslichkeiten von $\text{Cu}(\text{acac})_2$ bei 250 bar, bestimmt durch SFE und Gravimetrie. Fehlerbalken bei 40 °C : Standardabweichung ($N = 3$) vom Mittelwert.

6.2.2 Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{thd})_2$

Löslichkeitsdaten für $\text{Cu}(\text{thd})_2$ liegen auch von Lagalante et al. vor, die durch eine UV-VIS-spektroskopische Messung von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ direkt in der überkritischen Lösung erfolgte. Die Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ ist bei gleichen Bedingungen etwa um den Faktor 30 höher als die des $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Die eigenen Messwerte für die $\text{Cu}(\text{thd})_2$ -Löslichkeiten entsprechen bis zu einem Druck von 150 bar den Literaturwerten (Abb. 6.6). Dann erfolgt eine Abweichung zu höheren Löslichkeiten bis zu $2 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ bei 40 °C und 400 bar.

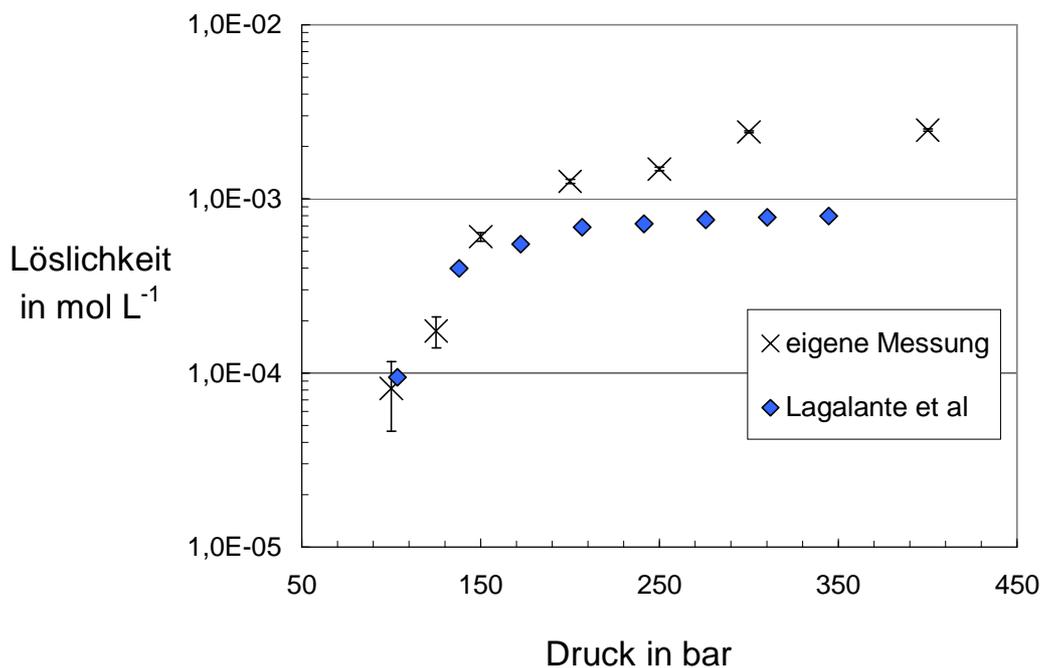


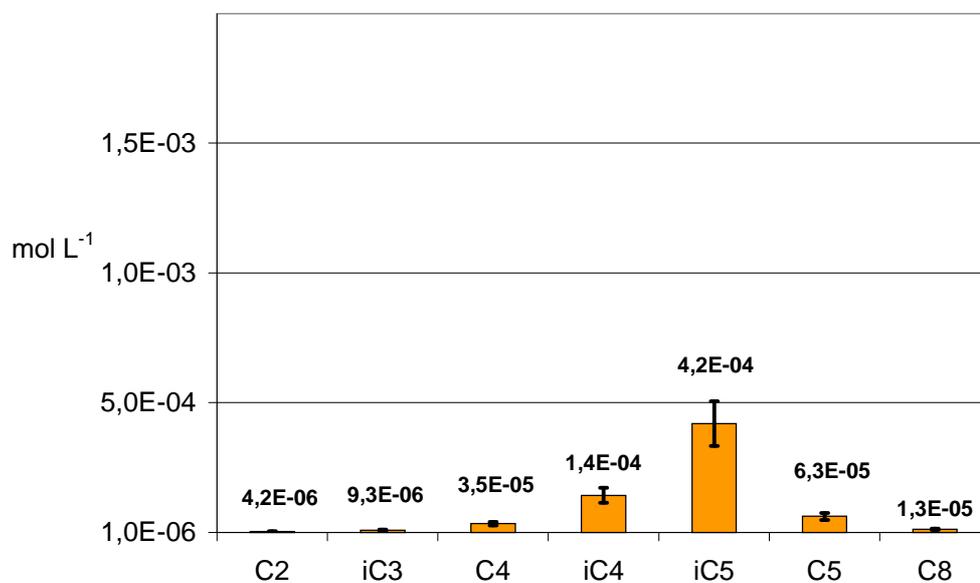
Abbildung 6.6: Isothermen bei 40 °C der Löslichkeit von $\text{Cu}(\text{thd})_2$ in überkritischem Kohlendioxid bestimmt durch SFE – Vergleich eigener Werte mit Literaturdaten [151]. Fehlerbalken: Standardabweichung bei $N = 2 \dots 3$.

Eine Umrechnung der Löslichkeit von molL^{-1} auf mgL^{-1} zeigt, dass die Löslichkeitsdifferenz im Bereich von 50 mg $\text{Cu}(\text{thd})_2$ pro Liter scCO_2 liegt. Die Abweichung zu höheren Löslichkeiten kann bei der gravimetrischen Löslichkeitsbestimmung des $\text{Cu}(\text{thd})_2$ auch durch Feuchtigkeits- oder Lösungsmittelreste verursacht worden sein. Nicht nachgewiesen werden kann hier, ob das bei der Extraktion sehr schnell kristallisierende $\text{Cu}(\text{thd})_2$ auch Wasser- oder Lösungsmittelreste in die Kristallstruktur einbaut und dadurch die extrahierte Chelatmasse erhöht wurde.

6.2.3 Löslichkeit der Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate

Die Löslichkeit der Dialkyldithiocarbamate wurde mit der in Kapitel 2.2 beschriebenen modifizierten Suprex-Apparatur und der Aliquot-Methode bestimmt. Die Messung der UV-Absorption der Chelatextrakte erfolgte am Absorptionsmaximum der DTC bei 302 nm für Pd-DTC und bei 246 nm für Rh-DTC in Chloroform. In Abbildung 6.7 a) und b) sind die gemessenen Löslichkeiten der homologen Palladium- und Rhodium-DTC dargestellt.

a)



b)

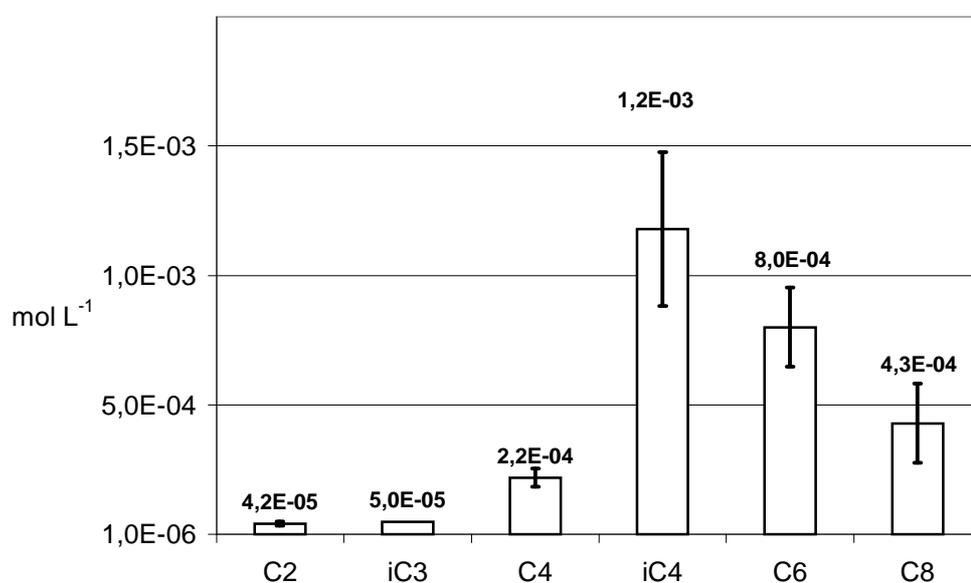


Abbildung 6.7: Löslichkeiten der DTC in scCO₂, gemessen mit der Aliquot-Methode
a) Palladium-DTC bei 300 bar und 50 °C b) Rhodium-DTC bei 350 bar und 60 °C. Fehlerbalken: Unsicherheitsberechnung nach EURACHEM/ CITAC-Guide (s. Abschnitt 2.4.3.).

Man erkennt, dass DTC mit C₄...C₅ Alkylresten die höchste Löslichkeit in scCO₂ aufweisen. Die Löslichkeit der DTC mit Isoalkylresten ist immer größer als die Löslichkeit der geradkettigen DTC.

Präzision der Löslichkeitswerte:

Die in Abbildung 6.7 angegebenen Löslichkeitswerte sind Mittelwerte aus mindestens zwei unabhängigen Messungen. Der Einfluss der Fehler durch Wiederholung ist klein (< 2 %). Die hier angegebenen Unsicherheiten der Löslichkeiten ergeben sich überwiegend aus der Unsicherheit und Fehlerfortpflanzung durch die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der Chelate. Diese Fehler entstehen wiederum durch Massenunsicherheiten bei der Einwaage und Reinheitsunsicherheiten der Chelate, die durch adsorbierte Luftfeuchtigkeit verursacht werden. Ein detailliertes Beispiel für die Berechnung der kombinierten Unsicherheit von Löslichkeiten ist in Abschnitt 2.4.3. angegeben.

6.2.4 Löslichkeit von Ni(II)-Dialkyldithiocarbamaten

Zum Vergleich der Löslichkeiten der Pd-DTC mit anderen Metallen wurde die Löslichkeit von Nickel(II)-Dialkyldithiocarbamaten mit Alkylketten mit R = C₂, C₄, iC₄ und C₅ durch SFE bestimmt (UV-Spektren und HPLC-Daten der Ni-DTC sind im Anhang A5 und A7 angegeben). In Abbildung 6.8 sind die gravimetrisch bestimmten Löslichkeiten dargestellt. Hier zeigte sich ebenfalls eine verbesserte Löslichkeit bei Alkylkettenlänge mit R = C₄. Allerdings ist die Löslichkeit der iC₄-Verbindung hier nicht signifikant höher als die der C₄-Verbindung. Ni(DEDTC)₂ ist nahezu unlöslich in scCO₂. Die gemessenen Löslichkeiten der Ni(II)-DTC sind vergleichbar mit den Löslichkeiten der Pd(II)-DTC. Allerdings ist hier die Löslichkeit der iC₄-DTC geringer als die der C₄-DTC. Es ist denkbar, dass dieser Unterschied durch eine tetraedrische Koordination der Ni(II)-DTC im Gegensatz zur quadratisch-planaren Koordination der Pd(II)-DTC zurückzuführen ist. Durch die räumliche Ausweitung der Ligandensphäre durch ein tetraedrisches Koordinationspolyeder spielt dann der Abschirmungseffekt durch Verzweigung der Seitenketten wahrscheinlich keine Rolle mehr.

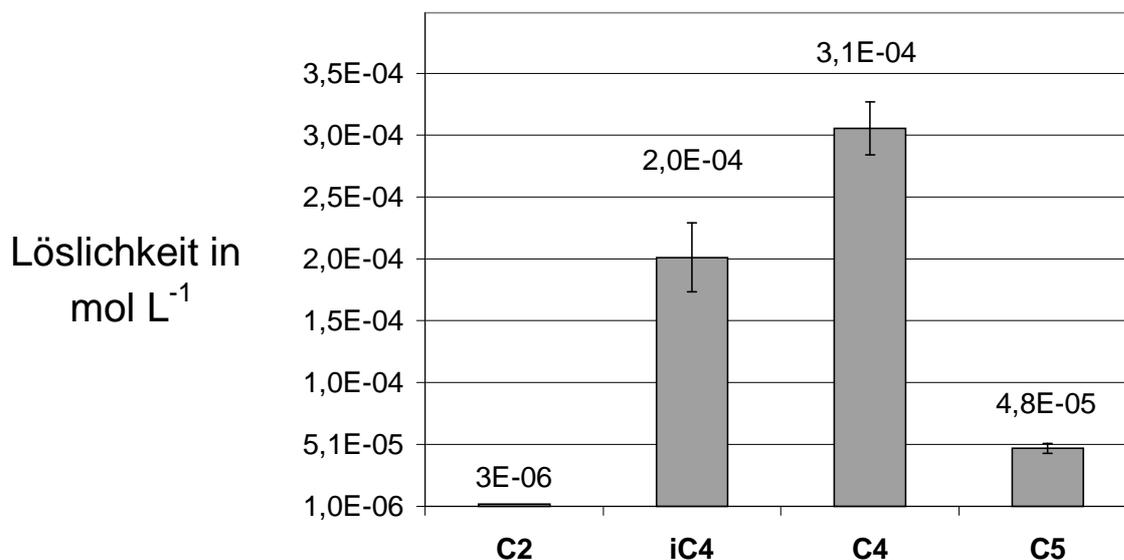


Abbildung 6.8: Löslichkeit von Ni(II)-DTC bei 300 bar und 50°C bestimmt durch SFE. Unsicherheit: Standardabweichung (N=2).

6.2.5 Löslichkeit von Pd(II)- und Rh(III)-Diisobutyldithiocarbamat

Zur weiteren Untersuchung der Löslichkeit wurde gemessen, wie sich Druck- und Temperaturänderungen auf die Löslichkeit der Diisobutyldithiocarbamate auswirken. Dazu wurden jeweils 500 mg des feingemörserten und im Exsikkator über Kieselgel getrockneten Chelates in die Extraktionszelle gefüllt. Nach dem Spülen mit Kohlendioxid wurde die Extraktionszelle auf 80 °C temperiert, mit Kohlendioxid gefüllt und auf den gewünschten Druck gebracht. Mindestens 30 min lang wurde bis zur Gleichgewichtseinstellung gewartet. Dabei wurde das scCO₂ mit dem Magnetrührstab durchmischt. Dann wurde mit einer Fließrate von 2...4 mLmin⁻¹ extrahiert und die Extrakte in ca. 25 mL destilliertem Aceton aufgefangen. Nach dem Verdampfen des Acetons im Stickstoffstrom und Trocknen im Exsikkator wurde die Extraktionsausbeute gravimetrisch durch Differenzwägung bestimmt.

In Abbildung 6.9 ist die Druckabhängigkeit der Löslichkeit der Rh- und Pd-Diisobutyldithiocarbamate dargestellt. Man erkennt, dass sich die Rhodiumchelate unter gleichen Bedingungen besser extrahieren lassen als die des Palladiums. Die Löslichkeit der Chelate bei der Extraktion steigt mit Zunahme des Druckes deutlich an. Unter 200 bar sind auch die Diisobutyldithiocarbamate nahezu unlöslich. Ab einem Druck oberhalb von 400 bar kam es häufig zur Verstopfung der Restriktionseinheit durch übermäßige Chelatabscheidungen im Restriktor. Der Extraktionsversuch musste dann abgebrochen und wiederholt werden. Die

Extraktionen wurden nicht bei jedem Druck mehrfach durchgeführt, weil ein Extraktionsversuch ca. 4 h dauert.

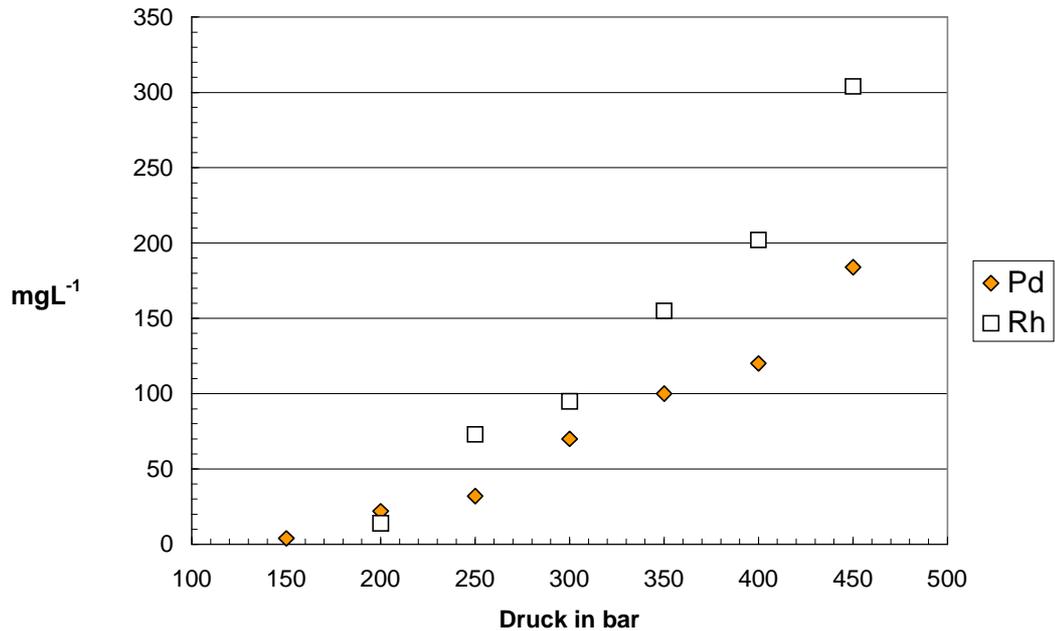


Abbildung 6.9: Druckabhängigkeit der Extraktionsausbeuten von Pd(DiBDTC)₂ und Rh(DiBDTC)₃ bei 80°C (N = 1...2).

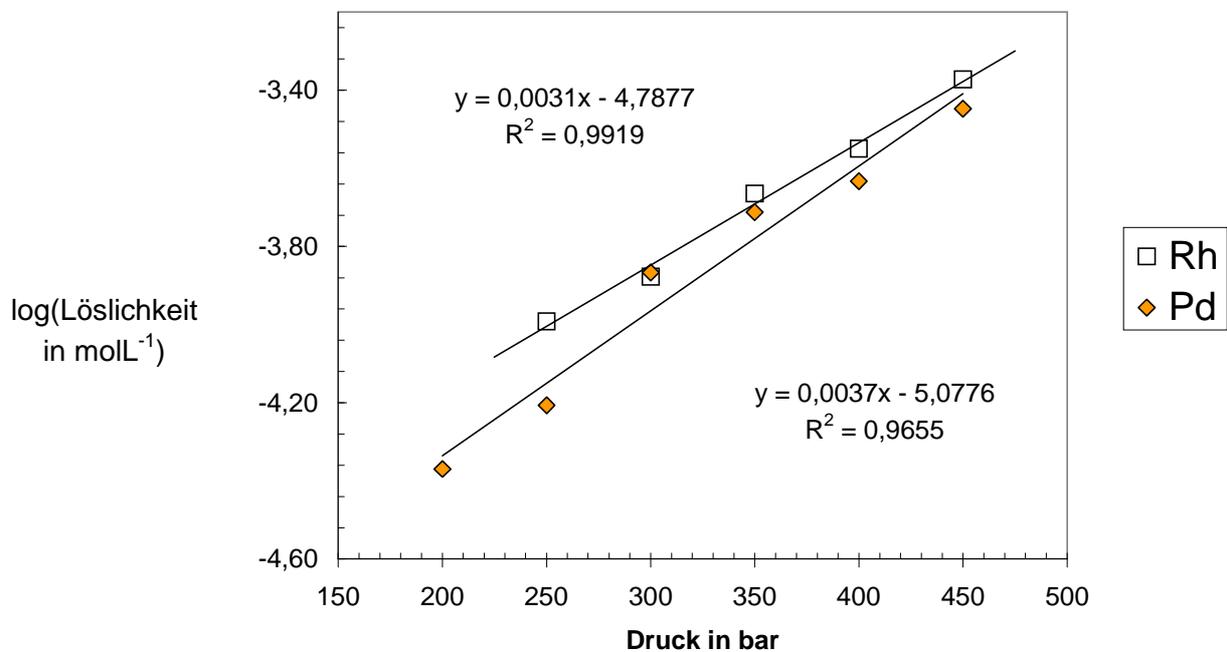


Abbildung 6.10: Logarithmische Auftragung der Löslichkeiten von Pd- und Rh-Diisobutyldithiocarbamat bei 80°C mit Regressionsgeraden.

An der Lage und der Steigung der Regressionsgeraden in logarithmischer Auftragung erkennt man, dass sich die Rhodiumchelate bei niedrigem Druck besser lösen, aber einen geringeren Löslichkeitszuwachs durch Druckerhöhung als die Palladiumchelate erfahren.

6.2.6 Löslichkeit von Pd(II)- und Rh(III)-Acetylacetonat

Die Löslichkeit von Pd(acac)₂ und Rh(acac)₃ in scCO₂ wurde auch mit der Extraktionsmethode bestimmt. Die Analyse der Extrakte erfolgte hier nicht gravimetrisch, sondern durch Extinktionsmessung der gelösten Chelate in Methanol, weil die geringen Chelatmassen gravimetrisch schlecht erfassbar sind. Die Messung des extrahierten Pd(acac)₂ erfolgt am Absorptionsmaximum bei 328 nm und des Rh(acac)₃ bei 318 nm in 1 cm Quarzküvetten. Zur Berechnung der extrahierten Chelatmenge wird der durch die eigene Messung bestimmte molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ mit dem Wert $1,1 \cdot 10^4 \text{ molL}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für Pd(acac)₂ und $9,1 \cdot 10^3 \text{ molL}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für Rh(acac)₃ verwendet. Der Literaturwert des Extinktionskoeffizienten für Pd(acac)₂ wird mit $9,8 \cdot 10^3 \text{ molL}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in Ethanol angegeben [152]. In Abbildung 6.11 sind die Isothermen der bestimmten Löslichkeit bei 80 °C dargestellt. Unterhalb von 300 bar ist die Löslichkeit der Acetylacetonate kleiner $10^{-4} \text{ molL}^{-1}$. Die Löslichkeit des Rh(acac)₃ ist im gewählten Druckbereich und bei 80°C etwa um den Faktor 5...10 größer als die Löslichkeit von Pd(acac)₂. Das bei kleinem Druck (< 250 bar) nahezu unlösliche Pd(acac)₂ erfährt erst ab ca. 300 bar einen sprunghaften Anstieg der Löslichkeit. Diese sprunghafte Löslichkeitssteigerung Pd- β -Diketonaten durch Druckerhöhung wurde auch bereits bei Festphasenextraktion von Pd(thd) mit scCO₂ beobachtet [142].

Die Messung der Löslichkeit von Pd(acac)₂ ist im Gegensatz zum Rh(acac)₃ schwierig, weil bei der SFE eine Zersetzung des Chelates auftritt, was an der Abscheidung von grau-schwarzen Palladiumoxiden oder metallischem Palladium (qualitative Analyse mit Flammen-AAS) an der Oberfläche der Extraktionszelle deutlich wird.

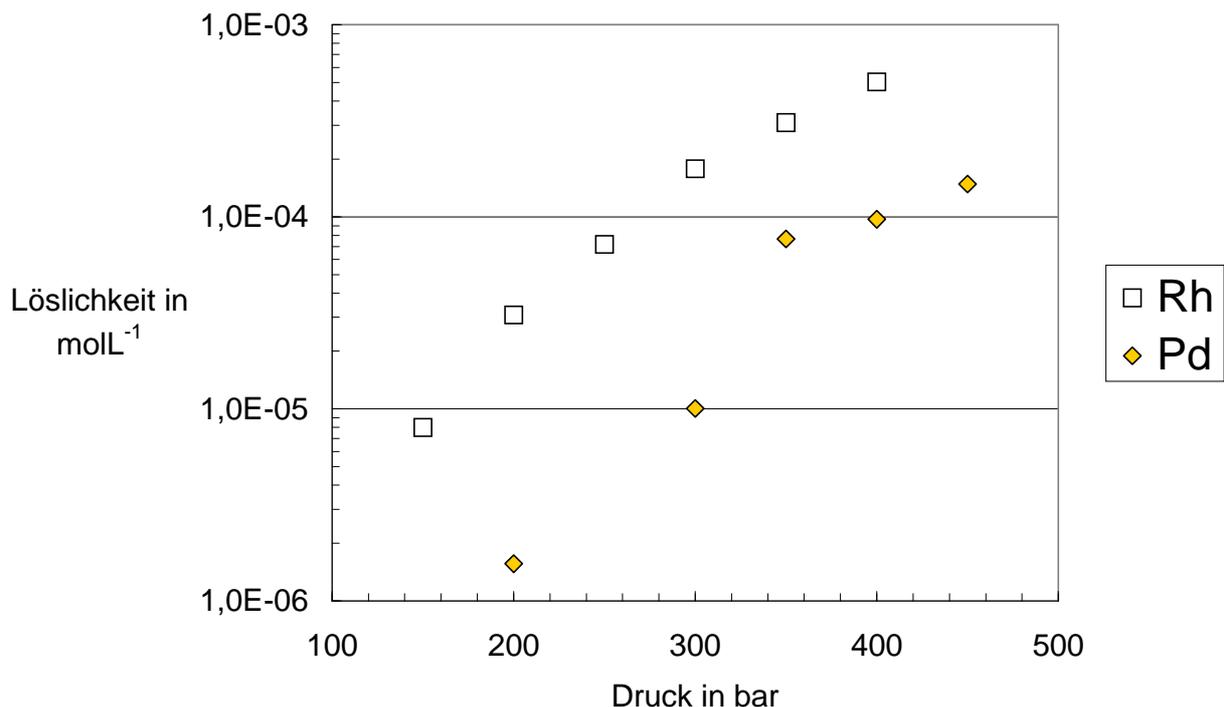


Abbildung 6.11: Löslichkeit von Pd(acac)₂ und Rh(acac)₃ aus SFE/UV-VIS-Messung bei 80 °C (N=1...2).

6.2.7 Löslichkeit von Pd(II)- und Rh(III)-Oxinat

Die Löslichkeit der Oxinate wurde mit der Aliquot-Methode bestimmt, weil die Löslichkeit der Oxinate von allen hier untersuchten Chelaten am geringsten ist und eine gravimetrische Bestimmung der Extraktionsausbeuten nur bei Verwendung großer Extraktionsvolumina möglich ist. Die geringe Löslichkeit in scCO₂ bei den hier gewählten Bedingungen korreliert mit der geringen Löslichkeit in n-Hexan. In Tabelle 6.2 sind die gemessenen Löslichkeiten der Oxinate angegeben.

Tabelle 6.2: Löslichkeit von Palladium(II)- und Rhodium(III)oxinat bei 300 bar und 80 °C.

Chelat	Löslichkeit in molL ⁻¹
Pd(Ox) ₂	1,2 · 10 ⁻⁵
Rh(Ox) ₃	2,8 · 10 ⁻⁴

6.3 Überkritische Fluid Extraktion mit Zusätzen

Bei den spektroskopischen Untersuchungen in Kapitel 4 konnte gezeigt werden, dass Amine oder Trialkylphosphine dazu befähigt sind, mit dem quadratisch-planar koordinierten Palladium(II)-Ion in Wechselwirkung zu treten und dadurch eine Stabilisierung der Chelate in unpolaren Lösungsmitteln bewirken. Die Übertragbarkeit dieser Effekte auf die Löslichkeit in scCO_2 wird hier mit der Extraktionsmethode geprüft. Die Extraktionsverläufe (mit und ohne Zusätze) werden durch die Analyse der extrahierten Metallmengen mit der Flammen-AAS in Methanol bestimmt. Löslichkeitssteigernde Effekte durch Zusätze können dadurch erkannt werden.

Die Extraktionszelle wurde mit ca. 1 g gemörserten Chelat gefüllt und bei 300 bar und 80°C für 30 min konditioniert. Jeweils 0,5 mL des Zusatzstoffes wurden dann durch Injektion der gefüllten Probenschleife in das scCO_2 und dann in die Extraktionszelle geleitet. Nach einer Reaktionszeit von Chelat und Zusatzstoff von weiteren 30 min erfolgte die isobare und isotherme Extraktion mit Fließraten von $2\text{...}4\text{ mLmin}^{-1}$. Die Extrakte wurden nach verschiedenen Extraktionsvolumina in Methanol aufgefangen und anschliessend mit der Flammen-AAS-Methode in Methanol gemessen.

6.3.1 SFE der Pd(II)- und Rh(III)-Dialkyldithiocarbamate mit Tributylphosphin

Der Zusatz von 0,5 mL Tributylphosphin führte zur deutlichen Löslichkeitssteigerung bei den Pd-DTC. In Abbildung 6.13 sind die Extraktionsverläufe der Extraktionen von $\text{Pd}(\text{DEDTC})_2$ und $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ ohne und mit einem Zusatz von 0,5 mL Tributylphosphin dargestellt. Man erkennt, dass selbst das in scCO_2 nahezu unlösliche $\text{Pd}(\text{DEDTC})_2$ durch Adduktbildung mit Tributylphosphin eine deutliche Löslichkeitsverbesserung erfolgt. Auch bei $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ ist eine Löslichkeitsverbesserung in gleicher Größenordnung festzustellen.

Triisobutylamin zeigte hingegen keine Löslichkeitsverbesserung der DTC. Sekundäre und primäre Amine konnten nicht direkt in das flüssige oder überkritische Kohlendioxid injiziert in werden, weil heftige Reaktionen vermutlich zu den entsprechenden Carbaminsäuren (bzw. den festen Carbaminaten) auftreten, die zur Verstopfung der Edelstahlkapillaren führen (s. Abb. 6.12).

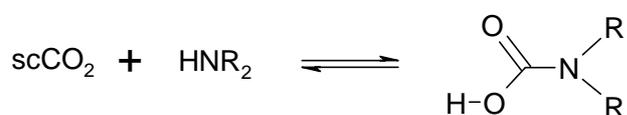


Abbildung 6.12: Bildungsreaktion von Carbaminsäuren in scCO_2 .

Denkbar ist, dass dieser Nebeneffekt auch zu einem neuen effizienten Syntheseweg für Derivate der Carbaminsäuren in scCO_2 führt, was aber nicht Ziel dieser Arbeit ist und hier nicht weiter untersucht wird.

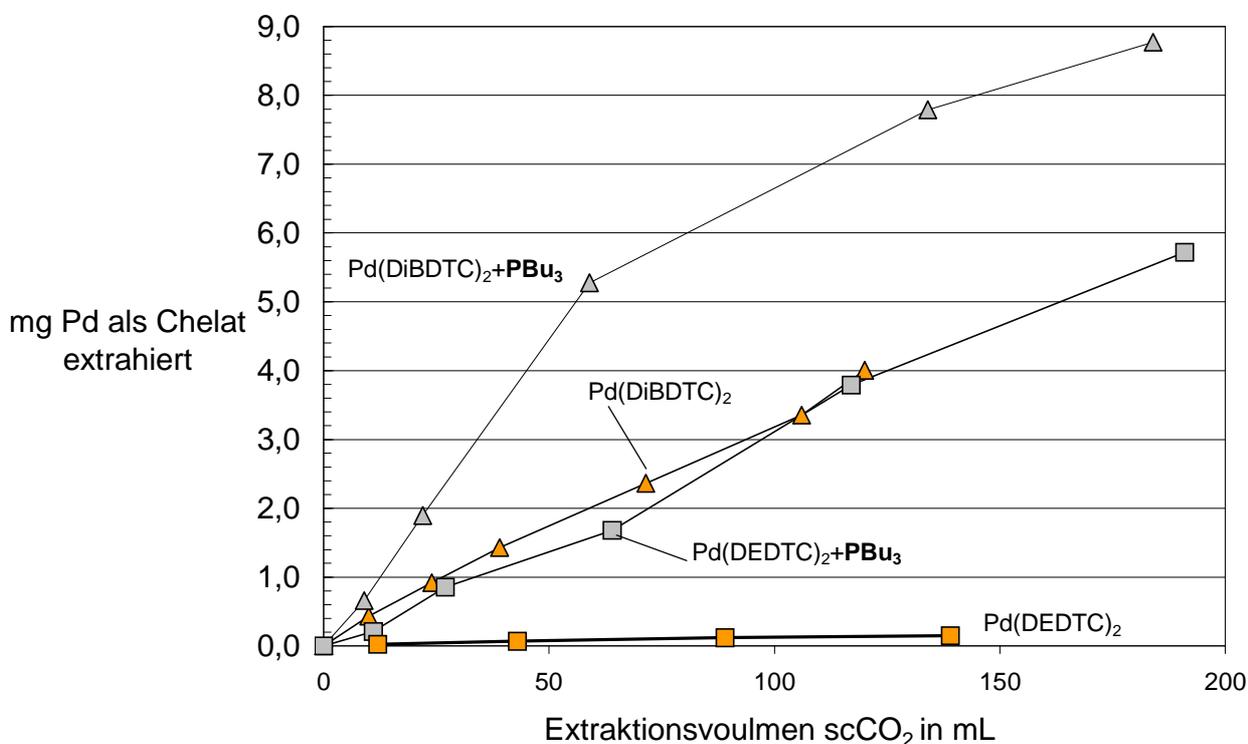


Abbildung 6.13: Verlauf der SFE von $\text{Pd}(\text{DEDTC})_2$ und $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ mit und ohne den Zusatz von 0,5 mL Tributylphosphin (PBu_3) bei 300 bar und 80 °C.

Bei den analogen Rh-DTC wurde nur eine geringfügige Löslichkeitssteigerung durch einen Tributylphosphin-Zusatz beobachtet. Auch die Injektionen von 0,5 mL Methanol oder Triisobutylamin zeigten keinen signifikanten Einfluss auf die Extraktionsausbeuten.

6.3.2 SFE der Pd(II)- und Rh(III)-Acetylacetonate

Die Extraktionen wurden hier bei 350 bar und 80 °C durchgeführt, da sich $\text{Pd}(\text{acac})_2$ und $\text{Rh}(\text{acac})_3$ erst bei höherem Druck in genau messbaren Konzentrationen lösen (s. Abb. 6.14 und 6.15). Man erkennt auch bei den Acetylacetonaten, dass bei $\text{Pd}(\text{acac})_2$ die Adduktbildung mit Tributylphosphin eine deutliche Löslichkeitsverbesserung bewirkt. Der Zusatz von 0,5 mL Isopentylamin mit $\text{Pd}(\text{acac})_2$ vor der SFE (Bildung von Carbaminaten, s.o.) in einem

Reaktionsgefäß aus Glas führt dann auch zu einer noch stärkeren Löslichkeitsverbesserung im Vergleich zum Tributylphosphin. Bei $\text{Rh}(\text{acac})_3$ hingegen ist nur eine geringe Löslichkeitsverbesserung festzustellen.

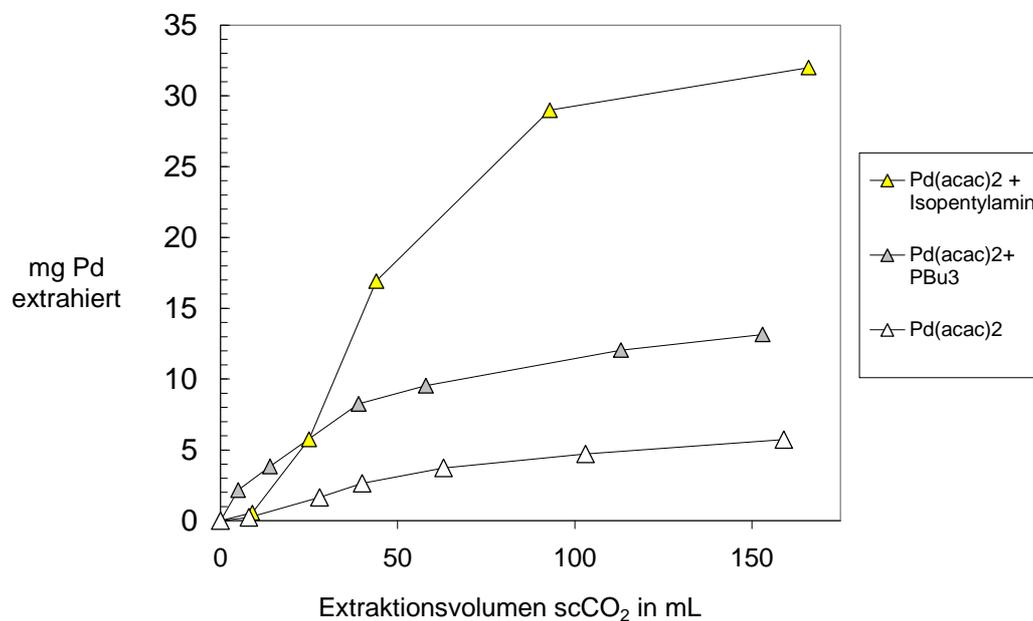


Abbildung 6.14: Verlauf der SFE von $\text{Pd}(\text{acac})_2$ mit Zusätzen bei 300 bar und 80 °C.

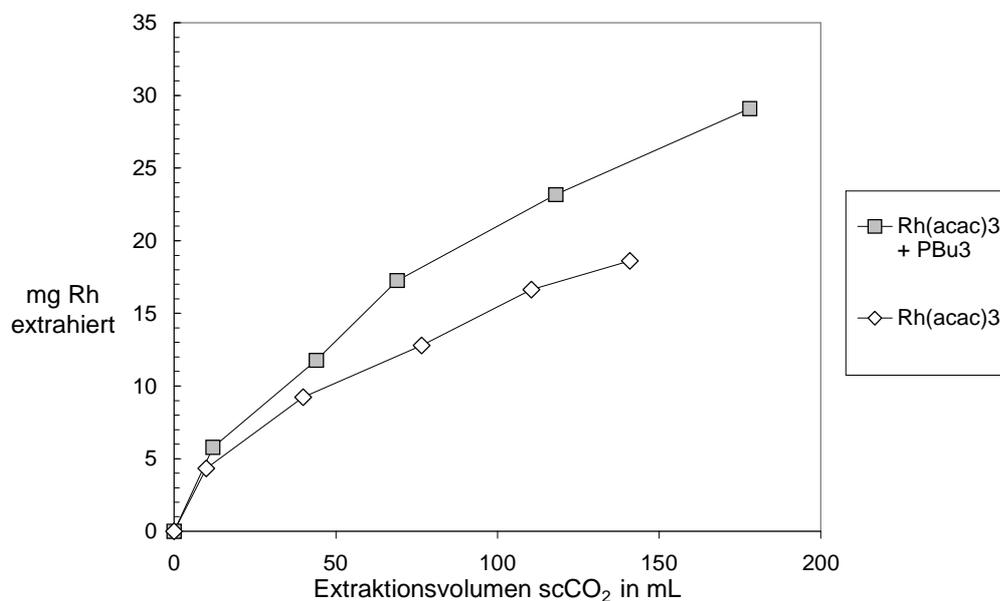


Abbildung 6.15: Verlauf der SFE von $\text{Rh}(\text{acac})_3$ bei 300 bar und 80 °C.

6.3.3 SFE von Pd(II)- und Rh(III)-Oxinat mit Tributylphosphin

Die geringe Löslichkeit von Palladiumoxinat in scCO_2 wird durch einen Tributylphosphin-Zusatz deutlich erhöht. In Abbildung 6.16 sind diese Effekte dargestellt. Die Extrahierbarkeit von $\text{Rh}(\text{Ox})_3$ bleibt im Gegensatz zum $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ auch mit der Injektion von Zusatzstoffen im Löslichkeitsbereich unter 1,5 mg Rh pro Liter scCO_2 (s. Abb. 6.17).

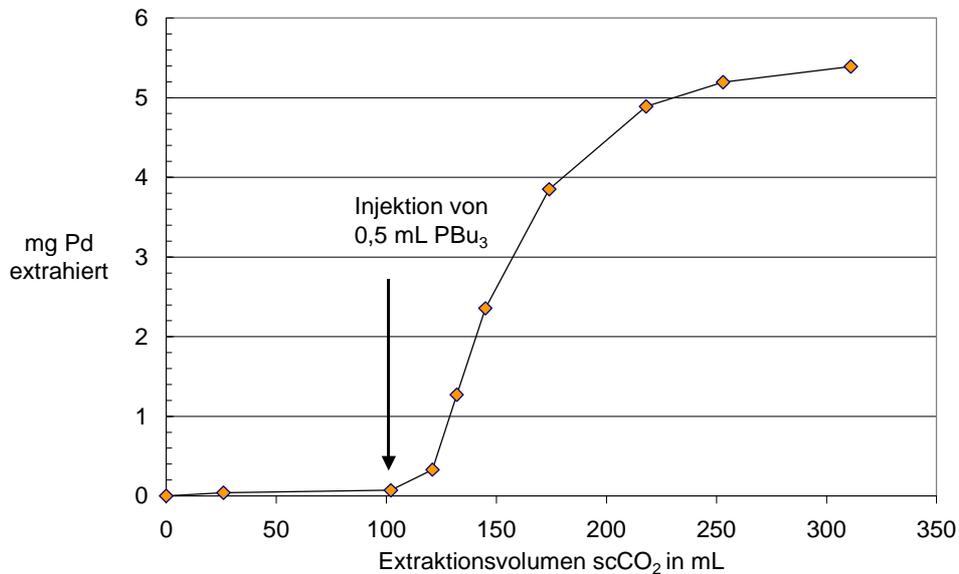


Abbildung 6.16: Extraktionsverlauf der SFE von $\text{Pd}(\text{Ox})_2$ vor – und nach nach der Injektion von 0,5 mL Tributylphosphin bei 300 bar und 80 °C.

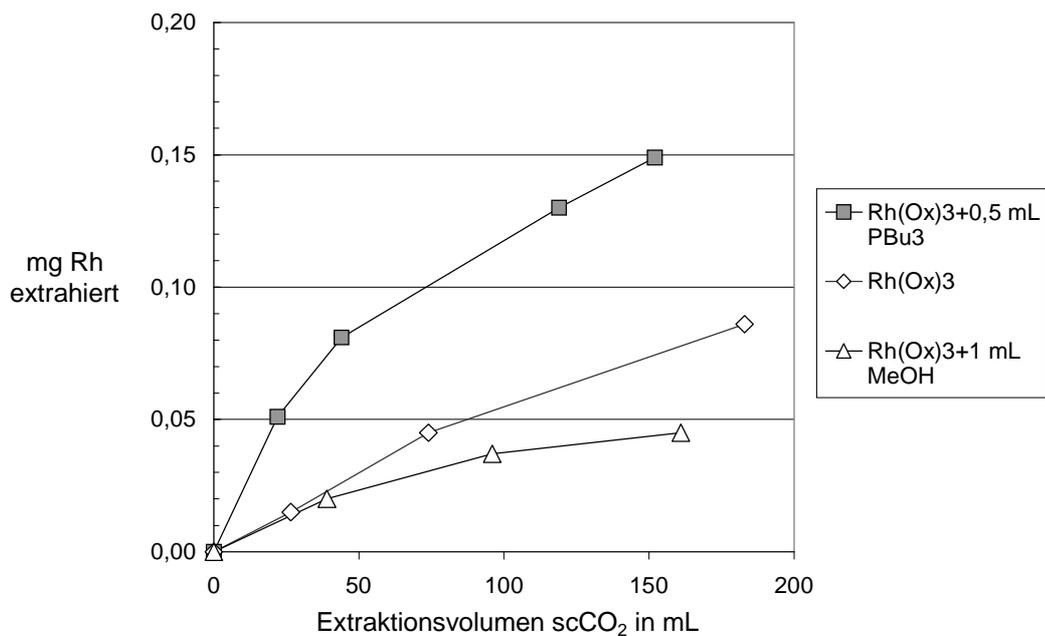


Abbildung 6.17: Extraktionsverlauf der SFE von $\text{Rh}(\text{Ox})_3$ mit Zusatzstoffen bei 300 bar und 80 °C.

6.3.4 Diskussion

Problematik der Löslichkeitsbestimmung in scCO₂:

Voraussetzung für die genaue Bestimmung der Chelatlöslichkeiten ist das thermodynamische Gleichgewicht zwischen festem Chelat und der gesättigten überkritischen Phase. Mit den hier angewandten Methoden ist es nicht möglich, die Gleichgewichtseinstellung zu belegen, weil dazu Konzentrationsmessungen direkt in der überkritischen Phase mit aufwändigen spektroskopischen Methoden unter Hochdruck notwendig wären [153]. Die in der Literatur beschriebenen Messungen der Löslichkeiten von Chelaten in scCO₂ mit statisch-spektroskopischen Methoden zeigen jedoch, dass die Gleichgewichtseinstellung bei der Chelatextraktion bereits nach ca. 15 min erreicht wird [61]. Bei der Bestimmung der Chelatlöslichkeiten mit der Aliquot-Methode ist davon auszugehen, dass das Phasengleichgewicht erreicht ist, weil hier mindestens 60 min bis zur Gleichgewichtseinstellung gewartet wurde.

Bei der SFE der Chelate ist das System nur zu Beginn im Phasengleichgewicht, das dann durch den Fluss des scCO₂ gestört wird. Die aus dem Gleichgewicht subtrahierten Anteile der gesättigten überkritischen Phase werden zunächst durch reines scCO₂ ersetzt, das sich erst in der Extraktionszelle verteilen und mit der noch gesättigten Phase vermischen muss. Zudem muss sich neuer Chelat in der überkritischen Phase lösen, während der Extraktionsvorgang fortschreitet. Die genaue Löslichkeitsbestimmung mit der Extraktionsmethode ist daher nur dann möglich, wenn die Fließrate bei der Extraktion minimiert wird, was wiederum lange Extraktionszeiten zur Folge hat.

Fazit:

Aus diesen Überlegungen ergibt sich, dass mit der Extraktionsmethode die Löslichkeit der Chelate nur bei minimalen Fließraten genau bestimmt werden kann. Die aus den Extraktionsversuchen bestimmten Löslichkeiten sind daher vermutlich kleiner als die mit statischen Methoden bestimmten Löslichkeiten. Für die Prüfung der wirtschaftlichen Anwendung der SFE zur Wiedergewinnung von Metallen spielen die Löslichkeiten im Phasengleichgewicht, die vermutlich erst nach Äquilibrierungszeiten von mehreren Stunden erreicht werden, keine Rolle. Wichtig sind daher nur die Ausbeuten, die bei einer schnellen Extraktion erzielt werden können. Für genaue Löslichkeitsbestimmungen von Feststoffen in scCO₂ ist daher die Aliquot-Methode vorzuziehen [154].

SFE der Chelate:

Die Diskrepanz zwischen der Löslichkeit und der Extrahierbarkeit eines Chelates wird besonders dann deutlich, wenn der Lösungsvorgang kinetisch gehemmt ist. Eine wichtige Rolle bei der SFE spielt der Diffusionskoeffizient der Chelatmoleküle bei dem Massentransfer von der festen, kristallinen Phase in die überkritische Phase. Der Diffusionskoeffizient, auch in scCO_2 , wird mit der Stokes-Einstein-Beziehung (Gleichung 6.1) beschrieben und hängt von der Temperatur T , der Viskosität des Solvens η und dem hydrodynamischen Radius a des Moleküls ab [130].

Gleichung 6.1:

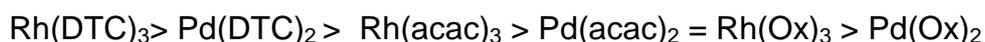
$$D = \frac{kT}{6\eta\pi a}$$

D = Diffusionskoeffizient
 k = Boltzmann Konstante
 η = Viskosität des Solvens
 T = Absolute Temperatur

Im Hinblick auf die Extraktion der DTC ist anzunehmen, dass der Diffusionskoeffizient der langkettigen Rhodium-DTC in scCO_2 geringer ist als der Diffusionskoeffizient der analogen Pd-DTC, weil der hydrodynamische Radius der Rh-DTC bei oktaedrischer Koordination grösser ist als bei der quadratisch-planaren Koordination der Pd-DTC. Zudem ist bei den Pd-DTC eine Verringerung des Molekülradius durch Konformationsänderungen der Alkylreste möglich, die vermutlich auch den Raum oberhalb und unterhalb der PdS_4 -Ebene einnehmen können. Der hydrodynamische Molekülradius wird damit weiter verringert und der Diffusionskoeffizient (vgl. Gleichung 6.1) vergrößert.

Löslichkeiten:

Die Löslichkeiten der untersuchten Chelate in scCO_2 können in folgende Reihe gruppiert werden:



Hier zeigt sich, dass die Einführung von Liganden mit Alkylgruppen eine bessere Löslichkeit in scCO_2 zeigen, als die Liganden mit aromatischen Systemen wie bei den Oxinaten [155]. Dies wird auch an den Literaturdaten anderer Chelate mit aromatischen Systemen deutlich [156]. Die oktaedrische Koordination des Rhodiums mit drei Liganden hat eine höhere Löslichkeit als die

entsprechende planare Koordination des Palladiums zur Folge. Die erhöhte Löslichkeit des $\text{Ni}(\text{DBDTC})_2$ im Vergleich zum $\text{Ni}(\text{DiBDTC})_2$ kann durch die tetraedrische Koordination des Nickels erklärt werden. Der löslichkeitssteigernde Einfluss der Diisobutylgruppe ist nicht mehr dominierend, sondern durch die tetraedrische Koordination des Chelates wird das Zentralion nur wenig verschieden von der Isobutylgruppe durch die Butylgruppe abgeschirmt. Die erhöhte Löslichkeit der $\text{Rh}(\text{III})\text{-DTC}$ ist auf die oktaedrische Koordination des Zentralions zurückzuführen. Es ist bekannt, dass Chelate mit der Koordinationszahl $Z = 3$ immer eine deutlich höhere Löslichkeit zu den analogen Verbindungen mit der Koordinationszahl $Z = 2$ haben. Dies erklärt sich durch die Veränderung des Koordinationspolyeders von einer quadratisch planaren oder tetraedrischen Struktur zur oktaedrischen Koordination. Die räumlich stärkere Abschirmung des Zentralatoms bei oktaedrischer Koordination mit unpolaren Alkylresten führt zu einer Abnahme der Chelatpolarität bzw. zur Zunahme des Sublimationsdruckes des Chelates, der im direkten Zusammenhang mit der Löslichkeit steht (vgl. Abschnitt 1.2). Die Löslichkeit der Dialkyldithiocarbamate in scCO_2 ist demnach stark von der Struktur der Alkylseitenketten abhängig.

Die Diisobutyldithiocarbamat-Liganden sind für eine effiziente Extraktion der Edelmetalle geeignet, auch weil dieser Ligand ohne großen Aufwand zu synthetisieren und die Ausgangschemikalie Diisobutylamin relativ preiswert (ca. 2 €L^{-1}) ist.

Die Untersuchungen von Wai und Wang zum Löslichkeitsverhalten der Zn-, Cu- und Hg-DTC zeigen Diskrepanzen zu den eigenen Beobachtungen bei den Löslichkeiten der Pd- und Rh-DTC [59,157]. Hier steigt die Löslichkeit der DTC mit Zunahme der Alkylkettenlänge bis zu den DHDTc. Diese Eigenschaften der DTC können nach Angaben dieser Autoren auch durch Berechnung der Löslichkeitsparameter nach gruppentheoretischer Annahmen vorhergesagt werden.

Es gibt jedoch einige kontroverse experimentelle Ergebnisse anderer Autoren, die zeigen, dass die Löslichkeiten bei organischen Stoffen mit $\text{C}_4\text{...C}_5$ -Alkylresten ihr Maximum erreichen und damit die eigenen Beobachtungen bestätigen. Nicht nur die hier bestimmten Löslichkeiten der Pd-, Rh- und Ni-DTC, sondern auch die Messungen der Löslichkeiten von Cu(II)-DTC von Ammann mit einer spektroskopischen Methode belegen, dass ein Maximum der Löslichkeiten bei $\text{C}_4\text{...C}_5$ -DTC vorliegt [118]. Auch die Messung der Löslichkeiten von langkettigen Alkanolen in scCO_2 zeigt, dass sich die Löslichkeit in der Reihe 1-Nonanol, 1-Undecanol und 1-Tridecanol, also bei Verlängerung der Alkylkette, vermindert [158]. Bei der Extraktion von Rhenium als Tetraalkylammonium-Ionenpaar wird bei dem Tetrabutylammonium-Ion ($\text{R} = \text{C}_4$) die höchste

Löslichkeit erzielt. Auch die von Schneider et al. bestimmten Löslichkeiten von Alkylaminanthrachinon-Farbstoffen zeigen bei der Pentylverbindung ($R = C_5$) ein Maximum der Löslichkeit [159,160].

Das Auftreten eines Löslichkeitsmaximums bei den Metall-DTC in $scCO_2$, das hier durch verschiedene Messungen belegt wird, kann mit folgender Hypothese erklärt werden:

Mit zunehmender Kettenlänge der Alkylreste wird die Polarität der DTC vermindert, was sich auch an der Verringerung des Schmelzpunktes bei Verlängerung der Alkylkettenlänge zeigt und auch an den Retentionszeiten bei der HPLC in Kapitel 5 gezeigt wurde [161]. Der Sublimationsdruck, also die Flüchtigkeit der Metall-DTC, nimmt demzufolge bei Kettenverlängerung zu. Aber auch die Molekularmasse der Chelate steigt linear an. Die Raumerfüllung der Alkylketten wird hingegen durch Knäuelbildung der Alkylketten nicht linear vergrößert, sondern strebt asymptotisch gegen einen Grenzwert. Die anfangs schnelle Abnahme der Chelatpolarität bei Verlängerung der Alkylkettenlänge fällt dann geringer ins Gewicht als die stetige Zunahme der Molekularmasse, die dann den Sublimationsdruck verringert. Bei langen Alkylketten bleibt die Chelatpolarität nahezu konstant während die Molekularmasse der Chelate bei Alkylkettenverlängerung weiter ansteigt.

Die Summe der Einflüsse von alkylkettenlängenabhängiger Chelatpolarität und der Molekularmasse auf den Sublimationsdruck, und damit auf die Löslichkeit der Chelate, erreicht dann bei den $C_4 \dots C_5$ -Alkylverbindungen ein Optimum.

Einfluss von Tributylphosphin:

Der Einfluss von Tributylphosphin auf die Löslichkeit von $Pd(acac)_2$, $Pd(Ox)_2$ und der Pd-DTC in $scCO_2$ wird bisher nicht in der Literatur beschrieben. Nur über die Löslichkeiten der Trialkylphosphine und von Dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II) in $scCO_2$ wird berichtet [162,163]. Durch die Anlagerung von Tributylphosphin wird die Polarität der Palladium-Chelate stark verringert, weil durch die zusätzliche Einführung von drei Butylgruppen eine weitere Abschirmung des Palladiumzentrums erfolgt und dadurch der Chelat an dieser Stelle nicht mehr mit dem Lösungsmittel wechselwirken kann. Für Kohlendioxidmoleküle ist dann nur eine unpolare Hülle von Alkylgruppen „sichtbar“. Bei den Rhodiumchelaten ist eine Anlagerung von Tributylphosphin nicht möglich, weil eine Aufweitung der Oktaederstruktur wahrscheinlich unmöglich ist. Zudem ist durch die Anlagerung von weiteren Molekülen kein größerer Abschirmungseffekt bei den Rhodiumchelaten zu erzielen.

7 Reaktive überkritische Fluid Extraktion (RSFE)

7.1 Methodik der RSFE

Mit den RSFE-Experimenten wurde untersucht, ob es prinzipiell möglich ist, Rhodium- und Palladium-Ionen in einer „Eintopfreaktion“ zu chelatisieren und anschließend mit scCO_2 aus dem Reaktionsgemisch zu extrahieren. Bei der Versuchsplanung wurde darauf geachtet, möglichst einfache Arbeitsschritte anzuwenden, die für eine spätere technische Anwendungen, z.B. zur Schwermetallextraktion aus kontaminiertem Abwasser, praktikabel sind. Die eingesetzten Chemikalien sollten ungiftig, preiswert und durch einfache Aufarbeitungsschritte in einem Kreisprozess rückführbar sein. RSFE-Experimente in diesen Größenordnungen (Extraktionszelle mit 55 mL Volumen) sind bisher nicht in der Literatur beschrieben. Zudem sind bisher keine Informationen zur Chelatextraktion aus wässrigen Matrices mit den hier untersuchten Ligand-Gruppen bekannt. Die hier vorgestellten Experimente sollen die Grundlagen für weiter zu optimierende RSFE-Versuche bilden.

Reaktionsbedingungen:

Für die Chelatbildung müssen zunächst geeignete Reaktionsbedingungen geschaffen werden, damit eine Chelatextraktion mit scCO_2 erst möglich wird. Bei den Extraktionsversuchen zeigte sich, dass die Extraktionszelle und die Kapillaren in scCO_2 durch konzentrierte Säuren angeätzt werden. Eine Pufferung oder Neutralisation der sauren Probelösung ist daher *vor* der RSFE notwendig, auch weil die Chelatbildung der Dithiocarbamate, Acetylacetonate und Oxinate nur im pH-Wert Bereich von 4...9 erfolgt. Die Chelatbildung muss vor dem Einfüllen des Reaktionsgemisches in die Extraktionszelle abgeschlossen sein, damit keine Reduktion der Edelmetalle zu den Elementen erfolgen kann. Um eine Redox-Reaktion der Edelmetalle an der Oberfläche der Extraktionszelle vor der Chelatbildung zu vermeiden, wurde die Chelatisierung in einem separaten Reaktionsgefäß aus Glas durchgeführt und dann erst das Reaktionsgemisch in die Extraktionszelle gefüllt.

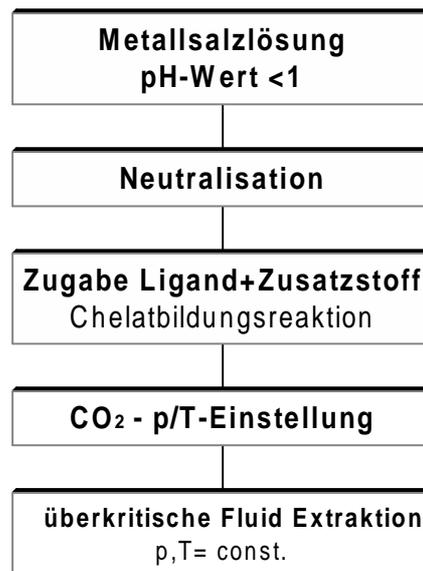


Abbildung 7.1: Verfahrensschritte zur Vorbereitung einer RSFE aus wässrigen Matrices.

In der Extraktionszelle liegt dann ein Gemisch von flüssiger und wässriger Phase mit Metallkationen, Anionen, dem Ligand und eventuell auch Zersetzungsprodukten der Liganden und Chelate mit dem scCO_2 vor. Ob Kohlendioxid unter diesem Multikomponenten-Phasengleichgewicht tatsächlich überkritisch ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Zur Beantwortung dieser Frage wären Untersuchungen mit spektroskopischen Methoden direkt in der Extraktionszelle notwendig, was hier nicht durchführbar war.

Für die RSFE wurden Natrium-Diisobutyldithiocarbamat (NaDiBDTC), Natrium-Diisopentyldithiocarbamat (NaDiPeDTC), Acetylaceton (acac), Cyanex-302 und als fluorierter Ligand das Hexafluoroacetylaceton (hfa) ausgewählt und auf ihre Tauglichkeit für eine effiziente RSFE hin untersucht. Als Edelmetall-Modellösung für die Extraktionsversuche wurden konzentrierte Stammlösungen aus Palladium(II)chlorid und Rhodium(III)chlorid in 10 %iger Salzsäure angesetzt. Die Konzentrationen der Stammlösungen wurden mit ICP-OES bestimmt und enthielten $10,0 (\pm 0,08) \text{ gL}^{-1}$ Palladium(II) und $4,0 (\pm 0,06) \text{ gL}^{-1}$ Rhodium(III) gelöst als Chloride.

Probenvorbereitung:

Von diesen konzentrierten Stammlösungen wurde jeweils 1 mL entnommen und zusammen in ein 10 mL Reaktionsgefäß gefüllt. Die Neutralisation erfolgte dann tropfenweise mit 10%iger Natriumhydroxidlösung. Dann wurde der Ligand zugegeben und die Reaktionslösung mit einem

Magnetrührstab (5 mm) ca. 15 min lang durchmischt und auf ca. 80 °C erwärmt. Dieses Gemisch wurde dann in die Extraktionszelle gefüllt, die zur Entfernung von Luft zuerst mit Kohlendioxid gespült wurde. Als Standardbedingungen für die RSFE-Experimente wurde auch hier ein Druck von 300 bar und die Temperatur 80 °C gewählt. Die Extraktion erfolgte mit Fließraten im Bereich von 2...4 mLmin⁻¹. Die Extrakte wurden nach verschiedenen Extraktionsvolumina in ca. 25 mL destilliertem Methanol gesammelt, mit 25 mL Methanol verdünnt und dann direkt mit der Flammen-AAS-Methode in Methanol auf den Metallgehalt hin analysiert.

7.1.1 RSFE von Dialkyldithiocarbamaten

Die Chelatbildung mit Natrium-DTC erfolgt nach kurzer Erwärmung auf 80 °C und Rühren der Reaktionsmischung. Es wurden jeweils 250 mg des Liganden zugesetzt. Die Chelatbildung ist an der Entfärbung der wässrigen Phase und der Bildung der Chelatniederschläge erkennbar. Analysen mit AAS zeigen, dass nach der Chelatbildung kein Palladium oder Rhodium in der rückständigen wässrigen Phase nachzuweisen war. Die Metalle werden demzufolge vollständig mit dem Ligand umgesetzt.

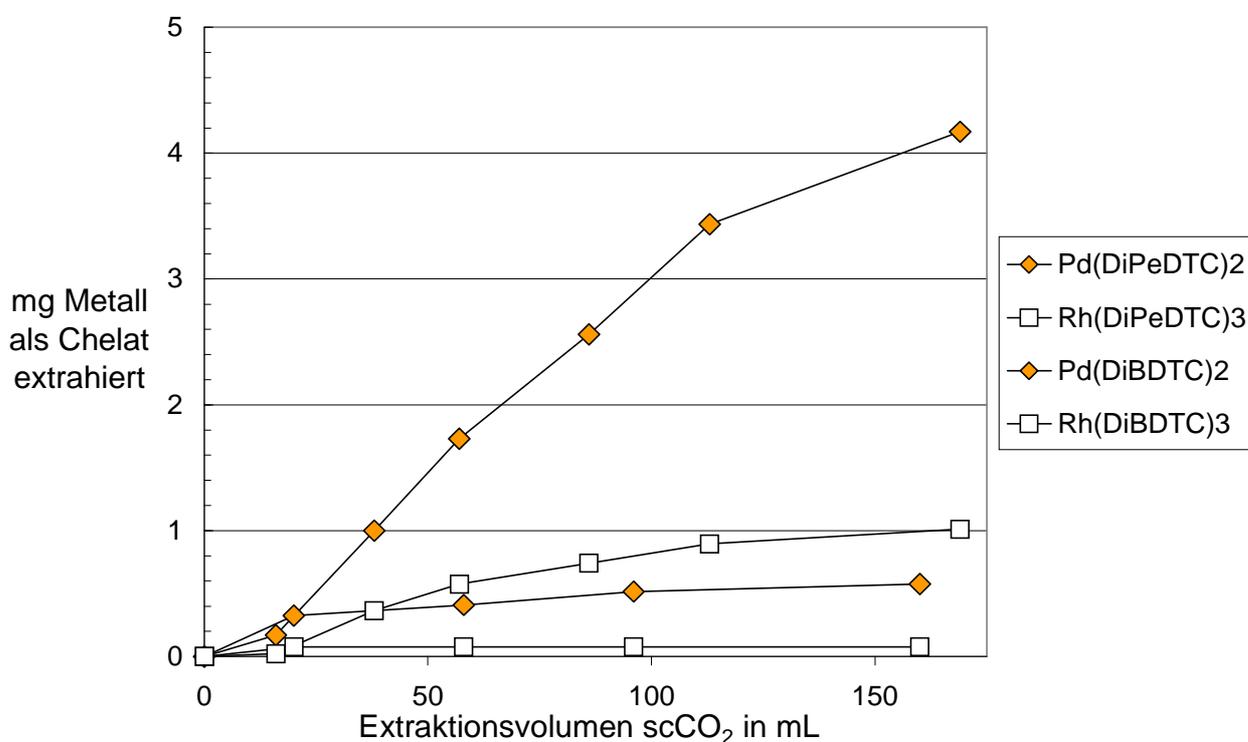


Abbildung 7.2: Verlauf der RSFE von 4,0 mg Rh und 5,0 mg Pd als Diisobutyl-dithiocarbamat und Diisopentyl-dithiocarbamat bei 300 bar und 80°C.

Es wurde deutlich, dass die Extraktionsausbeuten bei der SFE aus wässriger Lösung etwa um den Faktor 10 geringer sind als bei der SFE trockener und reiner Chelate. Das kann auf die erhöhte Polarität des wasserhaltigen scCO_2 im Vergleich zum wasserfreien scCO_2 zurückgeführt werden. In Abbildung 7.2 ist der Extraktionsverlauf bei der RSFE der DiBDTC (iC4)- und DiPEDTC (iC5) mit dieser Methode dargestellt. Es zeigt sich, dass die DiPeDTC-Chelate eine wesentlich bessere Extrahierbarkeit zeigen als die DiBDTC-Chelate. Rhodium wird zu geringen Anteilen von nur ca. 30 % der eingesetzten Masse extrahiert, während Palladium mit 200 mL scCO_2 nahezu 100 %ig extrahiert wird.

RSFE von Diisobutyldithiocarbamaten mit Injektion von 1 mL Tributylphosphin:

Durch die Injektion von 1 mL Tributylphosphin (PBu_3) in die Extraktionszelle mit einer Reaktionszeit von 15 min konnte eine geringfügige Steigerung der Extraktionsausbeuten der Palladium- und Rhodium-Diisobutyldithiocarbamate festgestellt werden (s. Abb. 7.3). Die Adduktbildung mit Tributylphosphin erfolgt nicht oder nur teilweise bei Anwesenheit von Wasser. Eine schnelle Oxidation von Tributylphosphin zu Tributylphosphinoxid kann angenommen werden.

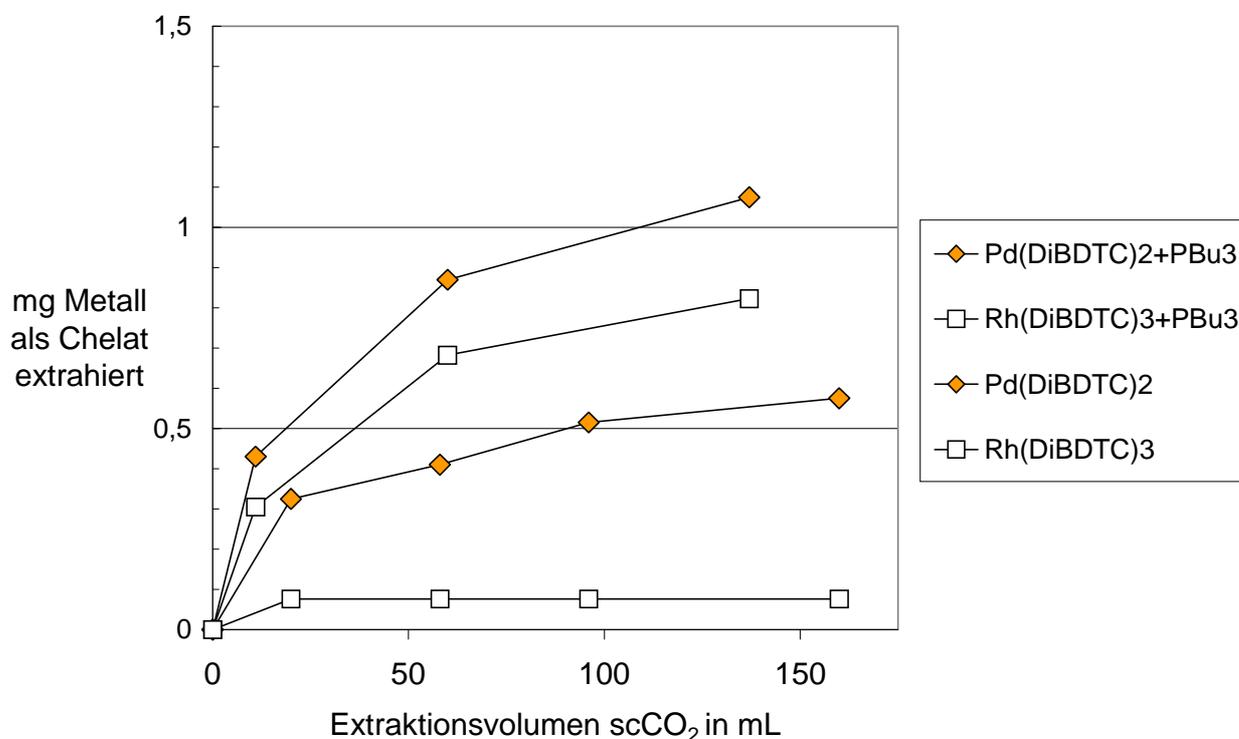


Abbildung 7.3: RSFE von 5 mg Pd und 4 mg Rh als Diisobutyldithiocarbamate mit Injektion von 1 mL Tributylphosphin bei 300 bar und 80°C.

RSFE von Diisobutyldithiocarbamaten mit Injektion von 1 mL Tributylphosphat (TBP):

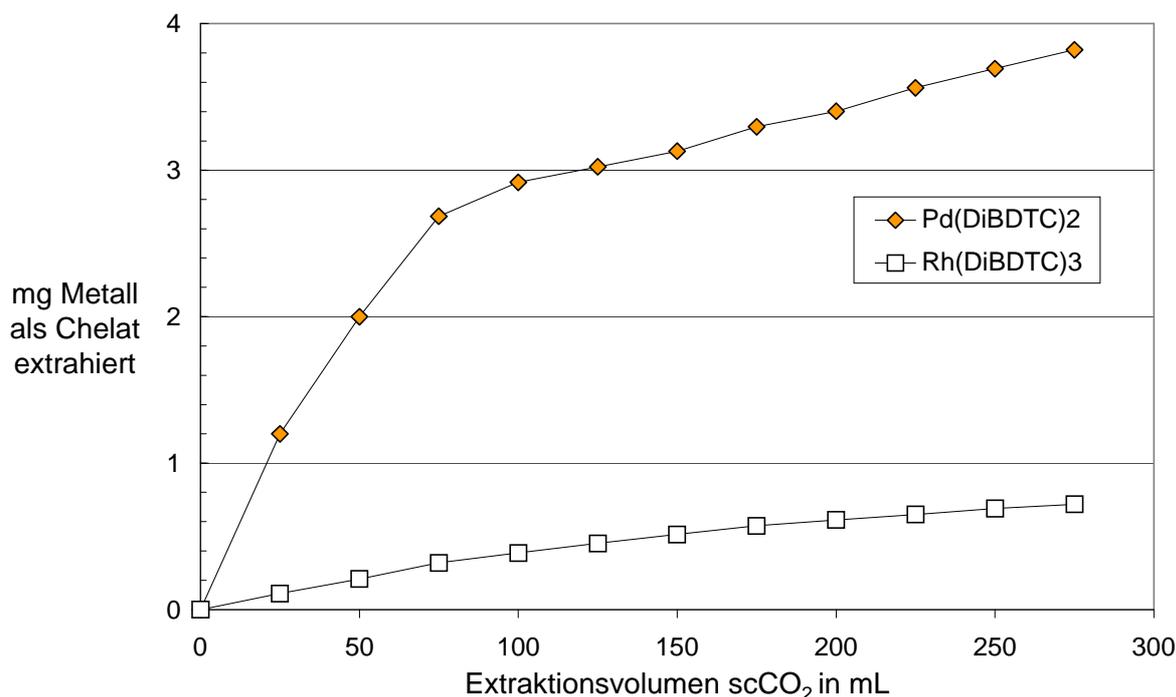


Abbildung 7.4: RSFE von 5 mg Pd und 4 mg Rh als Diisobutyldithiocarbamate mit Injektion von 1 mL TBP bei 300 bar und 80°C.

Es wurde beobachtet, dass ein Tributylphosphat-Zusatz eine Löslichkeitsverbesserung der DiBDTC bewirkt (s. Abb. 7.4). Am Verlauf der Extraktion wird deutlich, dass besonders in der Anfangsphase, wenn noch genügend TBP in der Zelle vorliegt, eine verbesserte Löslichkeit der Diisobutyldithiocarbamate in scCO₂ erzielt wird. Tributylphosphat kann im Gegensatz zum Tributylphosphin nicht mit der wässrigen Phase reagieren oder oxidiert werden. Daraus kann geschlossen werden, dass TBP hier wahrscheinlich als Lösungsmittel-Modifizier fungiert, auch weil keine stabile Adduktbildung von TBP mit den DTC bei den spektroskopischen und chromatographischen Untersuchungen festgestellt werden konnte.

RSFE der Diisobutyldithiocarbamate mit n-Butanol

Die Injektion von 1 mL n-Butanol führt ebenfalls anfangs zu einer verbesserten Löslichkeit von Rh(DiBDTC)₃ (s. Abb. 7.5). Ist Butanol vollständig extrahiert, entsprechen die Extraktionsausbeuten wieder denen ohne Zusätze. Butanol wirkt sich daher als löslichkeitssteigerndes Modifizier besonders stark auf die Rh-DTC aus.

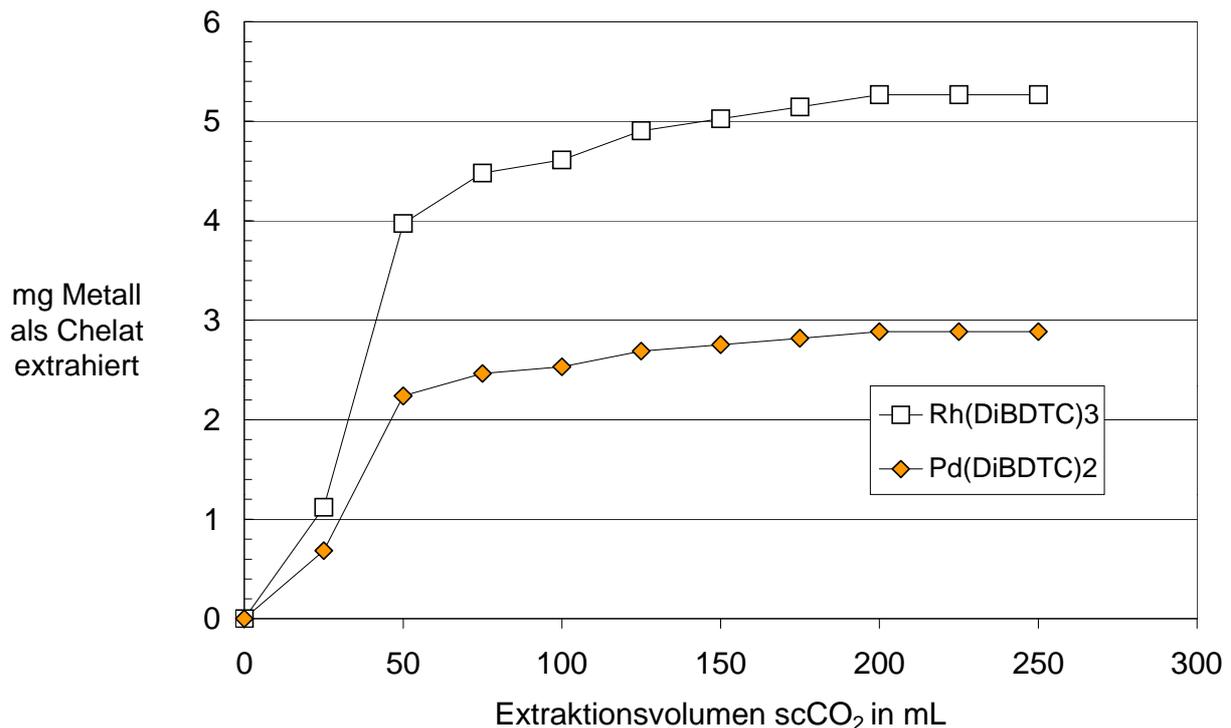


Abbildung 7.5: RSFE der Diisobutyldithiocarbamate bei 300 bar und 80 °C mit Zusatz von 1,0 mL n-Butanol. Eingesetzte Metalle: 8 mg Rh, 10 mg Pd.

7.1.2 RSFE von β -Diketonaten

Es wurde jeweils 1,0 mL Acetylaceton (p.A.) nach Neutralisation der edelmetallhaltigen Reaktionslösung zugesetzt. Die flüssige Acetylaceton-Phase schwimmt dabei zunächst auf der wässrigen Probelösung. Bei Erwärmung und Phasendurchmischung findet dann eine Chelatisierung statt, die sich an der Bildung eines hellgelben Niederschlages oder an der Gelbfärbung der flüssigen Acetylaceton-Phase bemerkbar macht. Die zuvor wässrige Phase wird dann farblos.

Bei der RSFE muss hier bedacht werden, dass unverbrauchtes Acetylaceton zusätzlich als Lösungsmittelmodifizier für das scCO₂ fungiert. Trotzdem sind die Extraktionsausbeuten hier, wenn keine Zusätze zugegeben werden, geringer als bei der Extraktion der reinen Chelate. Die Konzentrationen der Metalle in den methanolischen Chelatextrakten mit Acetylaceton liegt hier im Bereich der Nachweisgrenze der AAS (ca. 0,5 Rh bzw. Pd mgL⁻¹) und ist daher mit einer Unsicherheit von > 10 % des Messwertes behaftet. Die in Abbildung 7.6 gezeigten Extraktionsverläufe zeigen, dass durch Injektion von 0,5 mL Tributylphosphin eine anfängliche Löslichkeitsverbesserung der Acetylacetonate zu verzeichnen ist. Besonders die extrahierten Mengen an Pd(acac)₂ steigen anfangs sprunghaft an. Nach Verbrauch des Tributylphosphins

wird nur wenig Chelat extrahiert. Die Extraktionsausbeute liegt auch mit Zusatz von Tributylphosphin unter 10 % der eingesetzten Mengen.

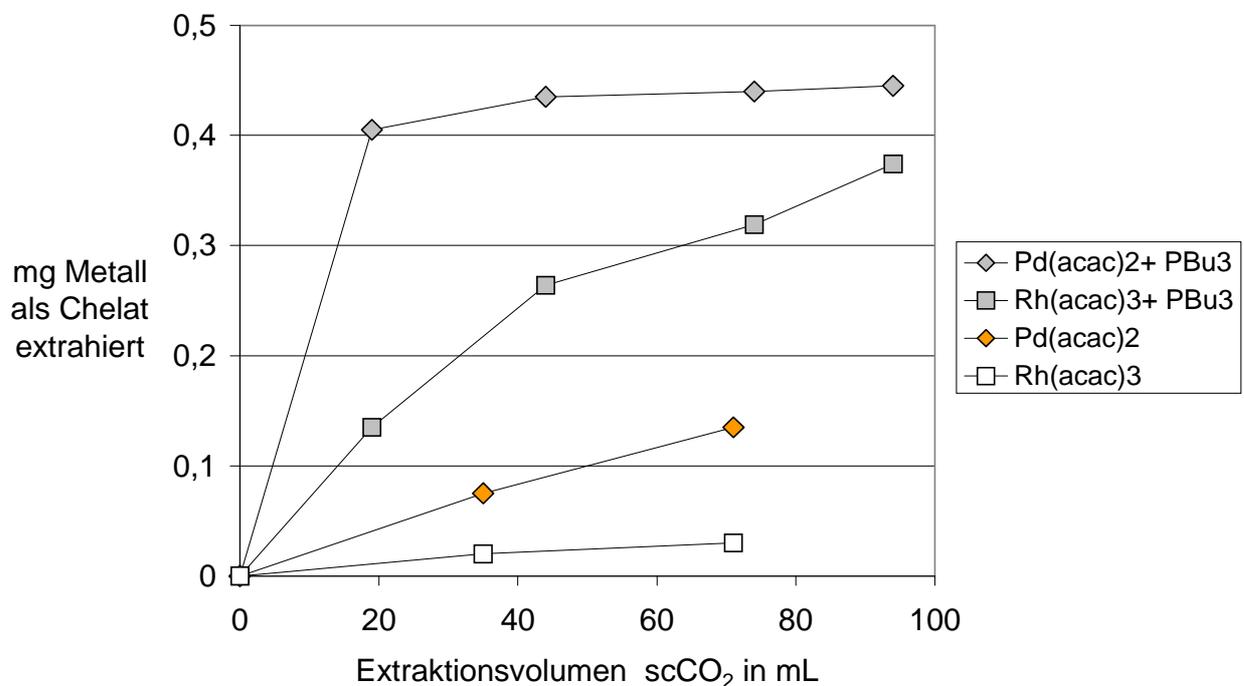


Abbildung 7.6: RSFE der Acetylacetonate ohne Zusatz und mit Injektion von 0,5 mL Tributylphosphin bei 300 bar und 80°C.

RSFE mit Hexafluoroacetylaceton (hfa):

Hier wurden zu der neutralisierten Probelösung jeweils 1 mL Hexafluoroacetylaceton (98 %, Fluka) zugegeben und dann für 30 min im verschlossenen Reaktionsgefäß gerührt. Eine Erwärmung der Reaktionsmischung wurde hier unterlassen, weil Hexafluoroacetylaceton (hfa) zu schnell verdampft (Sdp.: 68 °C). Bei der RSFE mit hfa wurden von 4 mg Rh mindestens 90 % im Extrakt wiedergefunden. Die Extraktion von Pd(hfa)₂ war nicht reproduzierbar, da sich der Chelat in der Extraktionszelle zu unterschiedlichen Anteilen zersetzte, was auch an der Bildung von schwarzen Palladiumoxiden zu erkennen war. Die zuvor bei der HPLC beobachtete Instabilität von Pd(hfa)₂ wird damit bestätigt. Die Extraktionszelle enthielt nach den Extraktionen nur noch die farblose wässrige Phase. Auch reines Pd(hfa)₂, gelöst in Chloroform (stabilisiert mit 0,5 % Ethanol), zersetzte sich durch die Einwirkung von Tageslicht unter der Bildung von Palladium-Spiegeln an Glasoberflächen.

Die Extrakte von $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ waren in Methanol purpurrot gefärbt, obwohl $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ nach der Synthese in Methanol hellgelb gefärbt ist. Dieser Effekt wird möglicherweise durch die Abgabe von Kristallwasser des $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ in der überkritischen Lösung bewirkt. Ähnliche Phänomene wurden kürzlich auch bei dem isomorphen $\text{Cu}(\text{hfa})_2$ in überkritischer Lösung beobachtet, wo durch die Abgabe von einem Molekül Kristallwasser die Farbe von grün nach purpur wechselt [164]. Im UV-VIS Spektrum der Extrakte in Methanol konnte bei $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ eine schwache, langwellige Absorptionsbande bei 530 nm beobachtet werden, die wahrscheinlich für die Farbänderung verantwortlich ist.

Fazit:

Die Extraktionsausbeuten bei der RSFE der Acetylacetonate ohne Zusätze liegen im μg -Bereich. Durch Zusatz von Tributylphosphin kann die geringe Extrahierbarkeit nur unwesentlich erhöht werden. $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ ist unter überkritischen Bedingungen instabil und zerfällt unter Bildung von elementarem Palladium.

7.1.3 RSFE von 8-Hydroxychinolinaten

Die RSFE aus wässriger Lösung mit einem Oxin-Überschuss erwies sich für die hier eingesetzte Extraktionsapparatur als ungeeignet. Oxin schmilzt bei 80 °C und bildet dann vermutlich mit Wasser und dem scCO_2 in der SFE-Zelle eine inhomogene Suspension, die nicht ohne eine Phasentrennung extrahiert werden kann. Auch das im scCO_2 gelöste Oxin kristallisiert schnell an kälteren Stellen der Kapillaren und im Restriktor aus und führt zur irreversiblen Verstopfung der Kanäle. Die Extraktionsversuche mussten dann abgebrochen und die Kapillare hinter der SFE-Zelle erneuert werden.

7.1.4 RSFE mit Cyanex-302

In den Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass mit Cyanex-302 eine vollständige Extraktion von Palladium(II)-Ionen aus 10% Salzsäure in n-Hexan möglich ist (s. Abschnitt 6.1.4). Rhodium(III)-Ionen blieben hier unbeeinflusst von Cyanex-302. Gleiches zeigte sich bei der RSFE. Es konnten ca. 90 % des eingesetzten Palladiums (4 mg) durch die Extraktion mit 200 mL scCO_2 (300 bar/80 °C) bei Zusatz von 1 g Cyanex-302 als brauner Cyanex-Chelat im Extrakt wiedergefunden werden.

7.1.5 Diskussion

Eine hohe Stabilität des Liganden und der Chelate unter überkritischen Bedingungen und in saurem Milieu ist Voraussetzung für eine effiziente RSFE [165,166]. Diese Eigenschaften bieten bisher nur die Organophosphor-Liganden, die eine hohe Säurestabilität, kombiniert mit einer hohen Löslichkeit haben [167,168,169]. Für die Palladiumextraktion mit Cyanex-302 aus einmolarer Salzsäure wurde bereits demonstriert, dass Mengen im μg -Bereich quantitativ extrahiert werden können. Bei einigen Autoren wird beschrieben, wie scCO_2 zunächst mit dem Ligand gesättigt und dann mit den Metallionen in der wässrigen Lösung oder einer Feststoffmatrix in Kontakt gebracht wird. Dabei zeigen nur fluorhaltige Chelate eine ausreichend hohe Löslichkeit für eine quantitative Extraktion. Ashraf-Khorassani et al. zeigen am Beispiel der Acetylacetonate des Ni(II) und Cu(II), dass die Wiederfindungsraten nach der in-situ Chelatbildung und Extraktion aus wässriger Lösung nur bei ca. 10 % liegen [9,170]. Auch bei den Diethyldithiocarbamaten des Ni(II) und Cu(II) liegen die Wiederfindungsraten in den Extrakten im Bereich von 10 % bei einer geringen Wiederholungspräzision. Der Nachweis von Schwefelkohlenstoff bei der Extraktion mit Diethyldithiocarbamat aus wässriger Lösung zeigt, dass dieser Ligand zerfällt, wenn Wasser und scCO_2 im Kontakt stehen [171]. Bei der Extraktion von Ni(II) und Cu(II) aus wässriger Lösung mit den fluorierten Liganden Bis(trifluoroethyl)dithiocarbamat und Hexafluoroacetylacetonat sind nur bei hohem Druck nahezu 100 %ige Extraktionsausbeuten erzielbar.

Die eigenen Ergebnisse zeigen, dass durch den Kontakt des Wassers mit Kohlendioxid die Extrahierbarkeit der Chelate geringer ist als bei der Extraktion der reinen und trockenen Chelate. Durch Wasser in der überkritischen Phase wird die Polarität des Kohlendioxids erhöht und damit die Lösungskraft des Fluids für unpolare Chelate verringert. Die Extraktionsausbeute der Acetylacetonate ist dann so gering, dass auch der Zusatz von Modifiern oder von Zweitliganden keine drastische Erhöhung der Löslichkeit bewirkt. Zudem muss bei den kinetisch labilen Acetylacetonaten mit einem Zerfall der Chelate oder der Bildung von kationischen Komplexen des Typs $[\text{Pd}(\text{acac})]^+$ gerechnet werden. Die hier beobachtete Instabilität von $\text{Pd}(\text{hfa})_2$ wird bereits nasschemisch zur Bildung dünner Palladiumschichten auf Kupferoberflächen eingesetzt [172,173].

Vielversprechend ist die RSFE mit den Liganden Diisobutyldithiocarbamat und Diisopentylthiocarbamat. Die Chelate mit diesen Liganden sind im Gegensatz zu den Diethyldithiocarbamaten säurestabil und zeigen für fluorfreie Chelate relativ hohe Löslichkeiten in scCO_2 . Zudem ist die Chelatbildung mit Rhodium- und Palladiumionen schnell und vollständig. Diese Liganden sind preiswert und leicht zu synthetisieren und stellen damit eine

gute Alternative zu den fluorierten oder den Organophosphor-Liganden dar. Der Zusatz von Tributylphosphin ist bei der Extraktion aus wässriger Lösung nicht sinnvoll, weil die Oxidation von Tributylphosphin zum Tributylphosphinoxid schneller als die Adduktbildung mit den Dithiocarbamaten erfolgt. Eine weitere Steigerung der Extraktionsausbeuten der Dithiocarbamate kann durch Lösungsvermittler, wie das säurestabile Tributylphosphat oder Butanol, erfolgen. Unwahrscheinlich ist eine stabile Adduktbildung der DTC mit diesen Stoffen, da keine Veränderungen im UV-VIS-Spektrum der Chelate festgestellt wurden.

7.2 RSFE einer Realprobe (Erz)

7.2.1 Probenvorbereitung

Eine pulverisierte edelmetallhaltige Erzprobe wurde von der Firma Heraeus zur Verfügung gestellt. Zur Vorbereitung der Erzprobe für die RSFE wurde eine Teilprobe von 1 g nach DIN 38414 [174] mit Königswasser aufgeschlossen. Die Metallgehalte dieser Probelösung wurden mit ICP-OES bestimmt. In Tabelle 7.1 sind die Analysenergebnisse des Königswasseraufschlusses der Erzprobe mit ICP-OES zusammengetragen.

Für die RSFE der Erzlösung wird der Ligand Natrium-Diisobutyldithiocarbamat eingesetzt, der nach den Ergebnissen in Abschnitt 7.1 die besten Eigenschaften für die Metall-Extraktion aus wässriger Lösung zeigte. Die SFE erfolgte hier erst nach Trennung der festen Chelate von der flüssigen Reaktionsmischung mit anschließender Trocknung. Die Metalle im Filtrat wurde separat analysiert um festzustellen, welche Metalle überhaupt mit dem Liganden reagieren.

Vorbereitung der Probelösung:

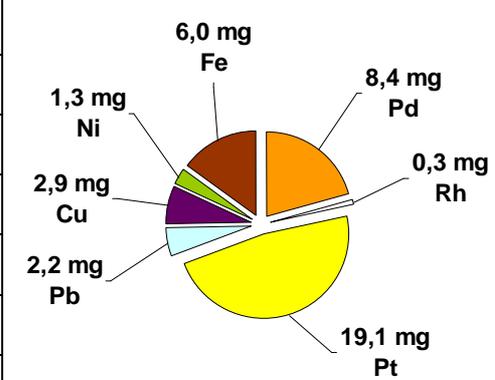
Genau 10 mL des sauren Erzaufschlusses wurden mit 10 %iger NaOH neutralisiert, mit 1,0 g Natrium-Diisobutyldithiocarbamat-Ligand umgesetzt und 30 min lang bei ca. 80 °C gerührt. Die Lösung färbte sich dabei dunkelbraun. Nach Abkühlung wurden die festen Reaktionsprodukte mit einem Papierfilter abgetrennt und mit destilliertem Wasser gewaschen, im Trockenschrank bei 50 °C für 12 h getrocknet und dann im Exsikkator aufbewahrt. Das Filtrat wurde gesammelt und die enthaltenen Metalle mit ICP-OES analysiert. Zur Extraktion mit scCO_2 wurde das trockene Filterpapier mit den festen Chelaten in die Extraktionszelle gegeben und dann bei 350 bar und 80 °C mit einer Fließrate von 1...3 mLmin^{-1} extrahiert. Nach der Gleichgewichtseinstellung (30 min) wurde 1 mL Tributylphosphin in die Extraktionszelle injiziert. Die Extrakte wurden nach je 50 mL scCO_2 in ca. 25 mL Aceton aufgefangen. Nach

einem Extraktionsvolumen von 450 mL scCO₂ wurde die Extraktion abgebrochen. Die Metallanalysen der extrahierten Chelate (Königswasserauflösung) und des Filtrates erfolgten ebenfalls mit ICP-OES.

7.2.2 Analysen der Extrakte der Realprobe

Der Hauptbestandteil des Erzes und der Probelösung sind Platin und Palladium. Eisen, Kupfer, Blei und Nickel sind Nebenbestandteile. Rhodium ist nur in Spuren enthalten.

Tabelle 7.1: Mit ICP-OES bestimmte Metallgehalte des Erzes nach Königswasserauflösung und Zusammensetzung der Probelösung.

Metall	Massenanteil im Erz ICP-OES (SD, N=3)	Metallgehalte der Probelösung (10 mL)
Pt	23,20 (± 0,18) %	
Pd	10,02 (± 0,07) %	
Rh	0,55 (± 0,02) %	
Fe	7,60 (± 0,05) %	
Cu	3,30 (± 0,03) %	
Pb	2,90 (± 0,03) %	
Ni	1,63 (± 0,01) %	

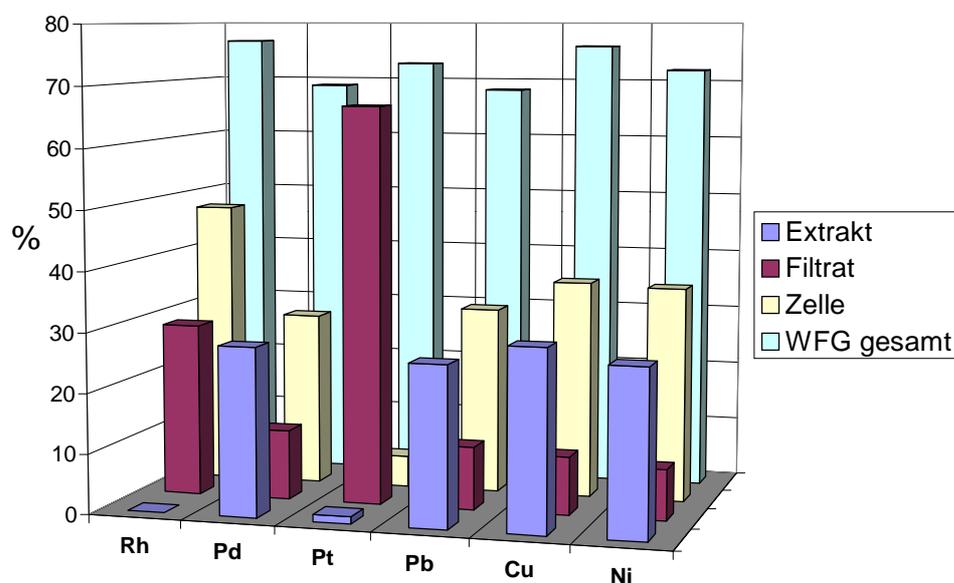


Abbildung 7.7: Wiederfindung der eingesetzten Erz-Metalle nach der RSFE mit Diisobutyl-dithiocarbamat und Tributylphosphin (1 mL) nach Extraktion mit 450 mL scCO₂ bei 350 bar und 80 °C.

Aus Abbildung 7.7 geht hervor, dass Platin und Rhodium nur unvollständig mit dem Liganden in dieser Multielement-Matrix und den gewählten Reaktionsbedingungen reagieren. Der überwiegende Teil bleibt in der wässrigen Probelösung. Eine nahezu quantitative Abtrennung des Platins von den übrigen Metallen wurde damit erreicht. Die geringen Rhodium-Spuren reagierten nur zum Teil mit dem Liganden und wurden im Extrakt nicht mehr nachgewiesen. Palladium, Blei, Kupfer und Nickel wurden vollständig chelatisiert und konnten bis zu ca. 30 % im Extrakt wiedergefunden werden. In Abbildung 7.8 ist der Verlauf der Extraktion anhand der gemessenen Metallgehalte in der Vorlage nach verschiedenen Extraktionsvolumina dargestellt.

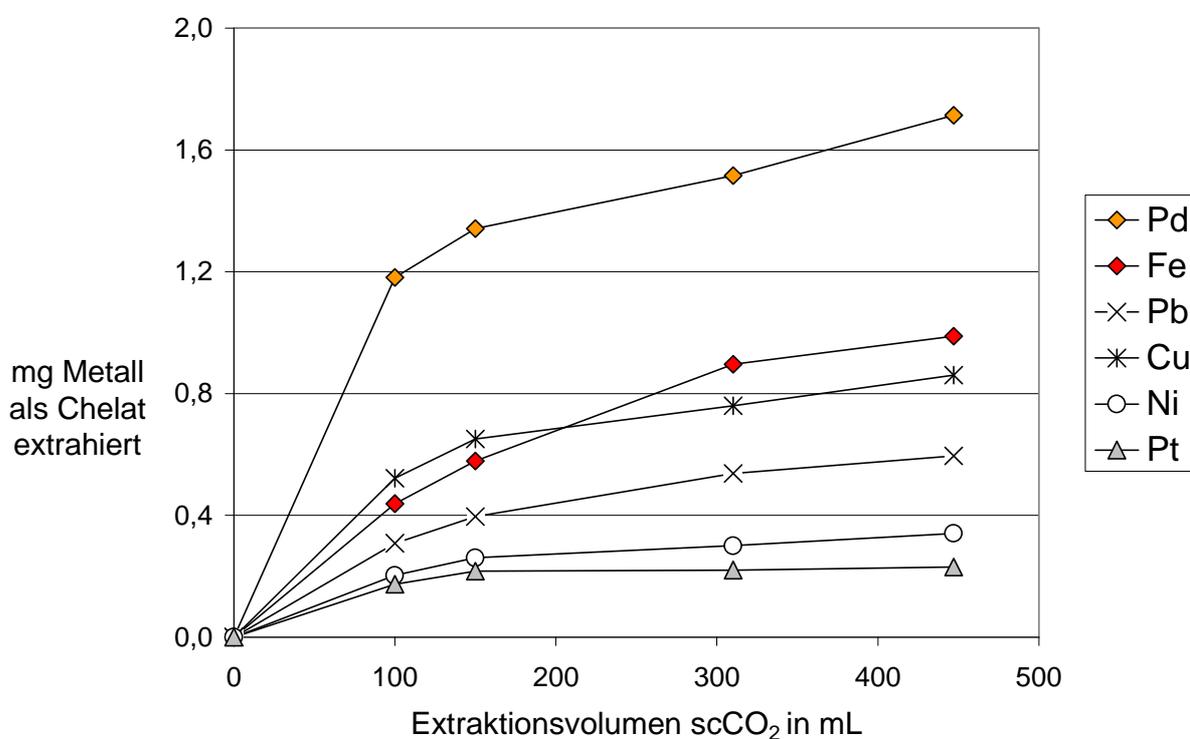


Abbildung 7.8: Verlauf der RSFE der Erz-Probelösung mit Diisobutyldithiocarbamat und Tributylphosphinzusatz (1 mL) bei 350 bar und 80 °C.

7.2.3 Diskussion

Am Extraktionsverlauf der SFE wird deutlich, dass $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$ mit Tributylphosphin-Zusatz von den enthaltenen Metallen die höchste Löslichkeit in scCO_2 aufweist. Die Konzentration der Metallchelate im Extrakt entspricht damit ungefähr der Elementverteilung im Erz, abgesehen von Platin und Rhodium. Platin reagiert nicht mit dem Liganden und kann damit von Palladium

abgetrennt werden. Die Löslichkeit des Palladium-DTC wird hier durch Tributylphosphin gesteigert, weil keine Oxidation zum Tributylphosphinoxid durch Wasser möglich ist.

Am Verlauf der Extraktion erkennt man, dass anfangs, wenn das $scCO_2$ noch reich an Tributylphosphin ist, Palladium effizient extrahiert wird. Dann flacht die Extraktionskurve ab. Vermutlich wird dann nur noch reines $Pd(DiBDTC)_2$ ohne Tributylphosphin extrahiert.

Fazit:

Voraussetzung für eine effektive Wiedergewinnung des Palladiums aus konzentrierten Lösungen ist also die Abtrennung und Trocknung der festen Chelate vor der SFE [175].

Vergleichsdaten zur SFE flüssiger Multielement-Realproben mit Dithiocarbamat-Liganden liegen nicht vor. Methoden zur Chelatextraktion trockener und fester Proben sind bereits an wenigen Beispielen im μg -Maßstab untersucht worden [176,177,178].

Dieser erste Versuch auf dem Gebiet der SFE von Edelmetallen im mg-Bereich aus Realproben mit dem Ligand Diisobutyldithiocarbamat zeigt, dass auch größere Mengen an Palladium prinzipiell durch SFE angereichert und von inertem Material, wie es bei der Aufarbeitung von Katalysatorschrott anfällt, getrennt werden kann. In einem weiteren Schritt nach der SFE könnte Palladium nun von den ebenfalls $scCO_2$ löslichen DTC der Erz-Begleitelemente Nickel, Eisen, Kupfer und Blei durch präparative Chromatographie getrennt werden. Die Grundlagen für die chromatographische Trennung der DTC wurden im Kapitel 5 (Untersuchungen mit HPLC) erarbeitet. Die Trennung der Pd-DTC von den mitextrahierten DTC anderer Metalle könnte dann leicht mit RP18 Packungsmaterial und Methanol-Wassergemischen in einem wirtschaftlichen Kreisprozess mit Rückführung des Eluenten realisiert werden.

8 Nanopartikelerzeugung

Durch die schnelle Expansion von überkritischen Lösungen (rapid expansion of supercritical solutions, RESS) können Nanopartikel durch die schnelle ($< 10^{-5}$ s) Kristallisation von Feststoffen erzeugt werden (vgl. Abschnitt 1.4) [34,35,179]. Die Herstellung von Chelat-Nanopartikeln wird in der Literatur bisher nur von Hansen et al. beschrieben [180]. Basierend auf den Kenntnissen über die Chelatlöslichkeiten in scCO_2 soll hier als weitere Anwendungsmöglichkeit der SFE mit einigen einfachen RESS-Experimenten geprüft werden, ob prinzipiell mit der in Kapitel 2 beschriebenen SFE-Apparatur, Nanopartikel der Chelate $\text{Cu}(\text{thd})_2$ und $\text{Y}(\text{thd})_3$ erzeugt werden können.

8.1 Experimentelles

$\text{Cu}(\text{thd})_2$ und $\text{Y}(\text{thd})_3$ wurden gemäß der in Abschnitt 3.5 angegebenen Methoden dargestellt. Die Darstellung von $\text{Y}(\text{thd})_3$ erfolgte zudem unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) [181].

Die Extraktionsapparatur wurde so modifiziert, dass die Auslasskapillare hinter dem Restriktorventil von Hand zu einer konischen Düse geschliffen wurde. Die Fliessrate des scCO_2 bei vollständig geöffnetem Auslassventil konnte dadurch auf ca. $50\text{...}100 \text{ mLmin}^{-1}$ reduziert werden, was einem Gasvolumenfluss unter Normalbedingungen von ca. $25\text{...}50 \text{ Lmin}^{-1}$ entspricht. Bei kurzzeitiger Öffnung (ca. 2 s) des Auslassventils mit dem Handrad konnte die Lösung der Chelate in scCO_2 in einem kegelförmigen Strahl auf Normaldruck expandieren. Es wurden ca. 0,2 g der Chelate in die Extraktionszelle gefüllt und in scCO_2 bei 300 bar und 150°C gelöst. Die Chelatpartikel wurden auf speziellen Objektträgern für elektronenmikroskopische Untersuchungen gesammelt.

8.2 Ergebnisse

Die Messungen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. T. Zaiß (Arbeitsgruppe Prof. Dr. H.J. Deiseroth, Anorganische Chemie, Universität Siegen) durchgeführt. Es zeigte sich, dass bereits ohne Optimierung der RESS-Apparatur, Chelatpartikel des $\text{Cu}(\text{thd})_2$ bis zu einem Durchmesser von ca. 300 nm erzeugt werden können (s. Abb. 8.1). Die Partikelgröße von $\text{Y}(\text{thd})_3$ liegt nur im Bereich von $10\text{...}30 \mu\text{m}$. Der Nachweis, dass die so vermessenen Chelatpartikel tatsächlich die Metalle Kupfer und Yttrium enthalten, erfolgte mit energiedispersiver-Röntgenfluoreszenzanalyse (s. Anhang A 11).

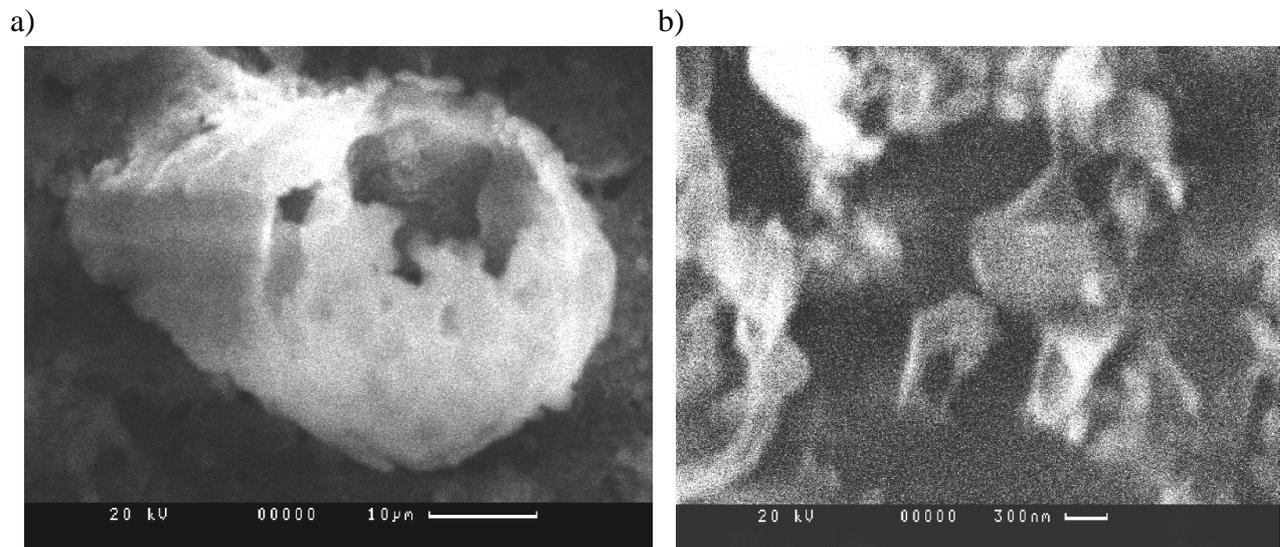


Abbildung 8.1: REM-Aufnahmen von a) Y(thd)₃ und b) Cu(thd)₂-Partikeln.

8.3 Diskussion

Zusammenfassend kann hier festgestellt werden, dass die Voraussetzung für die Bildung von Chelat-Nanopartikeln mit dem RESS-Prozess eine hohe Kristallinität der Chelate ist. Extrem unpolare Chelate, mit einem hohen Anteil an organischen Alkylresten wie beispielsweise Y(thd)₃ oder die langkettigen Dialkyldithiocarbamate, können sich vermutlich auch bei der schnellen Expansion des Lösungsmittels scCO₂ nicht in geordneten Strukturen organisieren. Diese Chelate bilden daher amorphe Konglomerate, die durch Adsorptionskräfte zusammengehalten werden. Geeignet für die Herstellung von Nanopartikeln mit dem RESS-Prozess sind gut kristallisierbare Chelate mit einer einfachen Ligand-Struktur. Der Nachteil der Chelate mit diesen Merkmalen ist dann meist die relativ geringe Löslichkeit in scCO₂ und demzufolge können auch nur geringe Nanopartikel-Ausbeuten erzielt werden. Dann bietet sich die Verwendung fluorierter Liganden wie Hexafluoracetylaceton (hfa), oder nach den Erkenntnissen aus Kapitel 6, der Einsatz von gutlöslichen Diisobutyldithiocarbamat- Liganden an.

9 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erstmalig festgestellt, dass durch den Zusatz von Tributylphosphin zum überkritischen Kohlendioxid bei den Dialkyldithiocarbamaten (DTC), Oxinaten (Ox) und β -Diketonaten des zweiwertigen Palladiums eine deutliche Steigerung der Extraktionsausbeuten und damit der Chelatlöslichkeit in überkritischem Kohlendioxid erzielt werden kann. Die Löslichkeit entsprechender Rhodiumchelate wird nicht signifikant durch Tributylphosphin erhöht. Ein weiterer Effekt zur Löslichkeitssteigerung konnte durch die Modifikation der Ligandstruktur bei den DTC erzielt werden. Es wurde der Einfluss von linearen und verzweigten Alkylresten bis zur Alkylkettenlänge C_8 auf die Löslichkeit der DTC in überkritischem Kohlendioxid untersucht und festgestellt, dass bei Alkylkettenlänge mit $R = C_4 \dots C_5$ ein Optimum der Löslichkeit erreicht wird. Durch die Vergrößerung der Dichte des $scCO_2$ (isotherme Druckerhöhung) konnte bei den Dialkyldithiocarbamaten und den Acetylacetonaten des Palladiums und Rhodiums eine weitere Löslichkeitssteigerung erzielt werden. Im Rahmen der Darstellung neuer DTC konnte die bisher nicht geklärte Struktur des Palladium(II)-Bis(dipentyldithiocarbamat) durch Einkristall-Röntgendiffraktion geklärt werden.

Die einheitliche Reaktion von Tributylphosphin mit Palladiumchelaten konnte UV-VIS-spektroskopisch verfolgt und chromatographisch mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) belegt werden. Durch zeitabhängige Messungen der UV-VIS-Absorptionen von Palladiumacetylacetonat nach Zugabe verschiedener primärer Amine konnten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion zweiter Ordnung für die Adduktbildung mit Tributylphosphin ermittelt werden.

Für die Trennung und Analytik der DTC wurden neue HPLC-Methoden mit Methanol- oder Acetonitril-Eluenten ausgearbeitet. Die Identifizierung und Charakterisierung aller Chelate erfolgte überwiegend mit optimierten Methoden der HPLC und der UV-VIS-Spektroskopie. Die Retentionszeiten der DTC zeigten dabei einen exponentiellen Zuwachs bei Verlängerung der Alkylkettenlänge um jeweils ein Kohlenstoffatom. Chelate mit verzweigten Alkylresten eluierten vor den entsprechenden geradkettigen DTC. Aus der Temperaturabhängigkeit der Retentionszeiten verschiedener Pd- und Rh-DTC konnten Adsorptionenthalpien bestimmt werden.

Durch die Analysen mit HPLC wurden bisher unbekannte Gemischtligand-Pd-DTC identifiziert, die sich in Chelatlösungen durch langsame Ligandenaustauschreaktionen bilden. Durch eine neue Struktur-Retentions-Beziehung können nun die Strukturen von Alkylresten unbekannter Pd-DTC aus HPLC-Messungen vorhergesagt werden.

Für die Analyse von Metallgehalten der dargestellten Chelate oder Chelatextrakte wurde eine neue Fließinjektion-AAS-Methode, die auch on-line mit der RP-HPLC gekoppelt werden kann, zur direkten Metallanalyse in methanolischer Lösung validiert. Die Quantifizierung der Metallgehalte von Chelaten erfolgte mit Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (FAAS) und mit Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).

Zur Untersuchung der Extrahierbarkeit von Metallchelaten und der in-situ Chelatextraktion aus wässriger Lösung mit scCO_2 wurde eine Hochdruckapparatur konstruiert. Durch ein schaltbares Injektionsventil können damit Zusatzstoffe direkt in die überkritische Phase injiziert werden. Für die Bestimmung von Chelatlöslichkeiten mit der Aliquot-Methode wurde eine 10-Wege-Ventilschaltung konstruiert, bei der ein definiertes Volumen der chelatgesättigten überkritischen Phase abgetrennt und dann die darin gelösten Chelate off-line analysiert werden können.

Bei der reaktiven Extraktion der Chelate direkt aus wässrigen Reaktionslösungen mit scCO_2 (RSFE) zeigten sich geringere Extraktionsausbeuten als bei der Extraktion der reinen Chelate. Der Zusatz von Tributylphosphin bewirkte nur eine geringe Steigerung der Extraktionsausbeuten. Das luft- und feuchtigkeitsstabile TBP verbesserte die Extraktionsausbeuten der Pd-DTC und n-Butanol der Rh-DTC als Modifier.

Am Beispiel eines Königswasserextraktes einer edelmetallhaltigen Erzprobe wurde untersucht, ob eine Anreicherung der Edelmetalle mit der hier angewandten in-situ Chelatextraktion möglich ist. Die Erzlösung wurde nach Neutralisation mit dem Ligand Natrium-Diisobutyldithiocarbamat umgesetzt und nach Trocknung der Chelate mit scCO_2 extrahiert. Es zeigte sich, dass sich im Extrakt vorwiegend Palladium, Kupfer und Eisen befanden, während Rhodium und Platin nicht extrahiert wurden.

Damit wurden in dieser Arbeit neue Ansätze für effiziente Metallchelate-Extraktionsverfahren mit scCO_2 ohne den Gebrauch fluorierter Liganden aufgedeckt.

10 Ausblick

Die Erkenntnisse, die in dieser Arbeit über das Verhalten der Rhodium- und Palladiumchelate in $scCO_2$ erzielt wurden, könnten auf mindestens drei Gebieten eine Anwendung finden:

Sanierung schwermetallbelasteter Böden:

Für eine technische Anwendung der SFE ist der Einsatz des leicht zu synthetisierenden, preiswerten und umweltverträglichen Liganden Natrium-Diisobutyldithiocarbamat zu prüfen. Es wäre beispielsweise denkbar, schwermetallbelastete Böden mit dem Ligand zu vermischen und dann selektiv die Schwermetalle als gutlösliche Diisobutyldithiocarbamate mit $scCO_2$ zu extrahieren. Durch den Zusatz geringer Mengen an Tributylphosphin könnte eine wirtschaftliche Extraktionseffizienz auch ohne den Einsatz fluorierter Liganden angestrebt werden.

Edelmetallkatalysierte Reaktionen in $scCO_2$:

Die Erkenntnisse über die Löslichkeitssteigerung der Dithiocarbamate und Acetylacetonate des Palladiums durch Adduktbildung können von Vorteil sein, wenn diese Chelate wie viele strukturverwandte Chelate, eine katalytische Aktivität bei Reaktionen in $scCO_2$ zeigen. Die hohe Löslichkeit der Palladium-Chelataddukte mit Tributylphosphin eröffnet damit neue Ansätze auf dem Gebiet der edelmetallkatalysierten Synthesereaktionen in $scCO_2$ [182]. Zudem können vermutlich Derivate der Carbaminsäure effizient im komprimierten Kohlendioxid dargestellt werden.

Beschichtung nanostrukturierter Werkstoffe:

Lösungen des instabilen $Pd(hfa)_2$, $Pd(acac)_2$ oder der Dithiocarbamate in $scCO_2$ könnten dazu eingesetzt werden, Hohlräume oder Oberflächen von nanostrukturierten Werkstoffen zu beschichten, die dann für katalytische Prozesse zur Gasreinigung oder Verbrennung von Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. Der Vorteil des Lösungsmittels Kohlendioxid ist dann der hohe Diffusionskoeffizient und die geringe Viskosität, die entscheidend für eine gute Durchdringung poröser Proben sind.

11 Literaturverzeichnis

- [1] Hanny, J.B.; Hogarth, J.: *Proc. R. Soc.*, **1879**, 29, 324-326
- [2] Hawthorne, S.B.: Analytical-Scale Supercritical Fluid Extraction. *Anal. Chem.*, 62, 11, **1990**
- [3] Gmelin, L.: *Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry*, **1990**
- [4] Schneider, G.M.; Stahl, E., Wilke, G.: *Extraction with Supercritical Gases*, Verlag Chemie, Weinheim, **1980**
- [5] Knoche, H.: *Schadstoffe in Ökosystemen*, Wissenschafts-Verlag, Frankfurt am Main, **1996**
- [6] Charlesworth, P.: *Platinum Metals Review*, **1981**, 25, 106
- [7] Jarvis, K.E.; Parry, S.J.; Piper, J.M.: Temporal and Spatial Studies of Autocatalyst-Derived Platinum, Rhodium, and Palladium and Selected Vehicle-Derived Trace Elements in the Environment. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 1031-1036
- [8] Zereini, F.; Alt, F.; Skerstupp, B.; Messerschmidt, J.; Müller, J.: *Tagungsband Edelmetall-Forum*, Frankfurt am Main, **1999**
- [9] Ashraf-Khorassani, M.; Combs, M. T.; Taylor, L.T.: Solubility of metal chelates and their extraction from an aqueous environment via supercritical CO₂. *Talanta*, **1997**, 44, 755-763
- [10] Roggeman, E.J.; Scurto, A.M.; Brennecke, J.F.: Spectroscopy, Solubility, and Modeling of Cosolvent Effects on Metal Chelate Complexes in Supercritical Carbon Dioxid Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 980-989
- [11] Yazdi, A.V.; Beckman, E.J.: Design, Synthesis, and Evaluation of Novel, Highly CO₂-Soluble Chelating Agents for Removal of Metals. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35, 3644-3652
- [12] Wai, C.M.; Waller, B.: Dissolution of Metal Species in Supercritical Fluids-Principles and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 4837-4841
- [13] Cowley, A.: Platinum. *Johnson Matthey*, **1995**, London
- [14] Taylor, K.C.. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1993**, 35(4), 457
- [15] Helmers, E.: Elements Accompanying Platinum Emitted From Automobile Catalysts. *Chemosphere*, **1996**, 33, 405-419

- [16] Nowotny, C.; Halwachs, W.; Schügerl, K.: Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction. *Separation and Purification Technology*, **1997**, *12*, 135-144
- [17] Tsuji, J.: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*. Springer Verlag, **1980**
- [18] Simpson, M.C.; Cole-Hamilton, D.J. : Catalytic applications of rhodium complexes containing trialkylphosphines. *Coordination chemistry Reviews*, **1996**, *155*, 163-201
- [19] Mital, R.; Jain, N.; Srivastava, T.S.: Synthesis, characterization and cytotoxic studies of diamine and diimine palladium(II) complexes of diethyldithiocarbamate and binding of these and analogous platinum(II) complexes with DNA. *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *166(1)*, 135-40
- [20] Marcheselli, L.; Preti, C.; Tagliazucchi, M.; Cherchi, V.; Sindellari, L.; Furlani, A.; Papaioannou, A.; Scarcia, V: Synthesis, characterization and evaluation of biological activity of palladium (II) and platinum (II) complexes with dithiocarbamic acids and their derivatives as ligands. *Eur. J. Med. Chem.*, **1993**, *28(4)*, 347-52
- [21] Faraglia, G.; Fregona, D.; Sitran, S.; Giovagnini, L.; Marzano, C.; Baccichetti, F.; Casellato, U.; Graziani, R.: Platinum(II) and palladium(II) complexes with dithiocarbamates and amines: synthesis, characterization and cell assay. *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, *83(1)*, 31-40.
- [22] Wollmann, M.: Analytische Untersuchung zur Stabilität und Reaktivität von Laboplatin, Carboplatin und Cisplatin in wässrigen Lösungen. Dissertation, Universität Siegen, **1996**
- [23] Skoog, D.A., Leary, J.J.: *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag Berlin, 723, **1996**
- [24] Giddings, J.C.; Myers, M.N.; King, J.W., *J. Chromatogr. Sci.*, **1969**, *7*, 276-283
- [25] Hildebrand, J.H.; Scott, R.L.: *The Solubility of Nonelectrolytes*. Reinhold, New York, **1950**
- [26] Darr, J.A.; Poliakoff, M.: New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 495-541
- [27] Smart, N.G.; Carleson, T.; Kast, T., Clifford, A.A.; Burford, M.D.; Wai, C.M.: Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide (Review). *Talanta*, **1997**, *44*, 137
- [28] Yazdi, A.V.; Beckman, E.J.: Design of Highly CO₂-Soluble Chelating Agents. 2. Effect of Chelate Structure and Process Parameters on Extraction Efficiency. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 2368-2374
- [29] Chester, T.L.; Pinkston, J.D.; Raynie, D.E.: Supercritical Fluid Chromatography and Extraction. *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 301R-319R
- [30] Baiker, A.: Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 453-473

- [31] Jessop, P.G.; Leitner, W.: *Chemical Reactions using Supercritical Fluids*, VCH, **2000**
- [32] Ohde, H.O.; Hunt, F.; Wai, C.M.: Synthesis of Silver and Copper Nanoparticles in a Water-in-Supercritical-Carbon Dioxide Microemulsion. *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4130-4135
- [33] Baiker, A.: Supercritical Fluids in Heterogeneous Analysis. *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 453-473
- [34] Jung, J.; Perrut, M.: Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey. *J. Supercritical Fluids*, **2001**, *20*, 179-219
- [35] M'Hamdi, R.; Bocquet, J.F.; Chhor, K.; Pommier, C.: Solubility and Decomposition Studies on Metal Chelates in Supercritical Fluids for Ceramic Precursor Powder Synthesis. *J. Supercritical Fluids*, **1991**, *4*, 55-59
- [36] Pearson, R.G.: *Hard and Soft Acids and Basis*. Stroudsburg: Dowden, Hutchinson & Rors, **1973**
- [37] Reich, R.: *Thermodynamik*, VCH, Weinheim, **1993**
- [38] Sandell, E.B.; Onishi, H.: *Photometric Determination of Traces of Metals*, John Wiley & Sons, New York, **1978**
- [39] Uhlin, A.; Åkerström, S.: The Association of Alkali Metal N,N-Dialkyldithiocarbamates in Solution. *Acta Chemica Scandinavica*. **1971**, *25*, 393-410
- [40] Hulanicki, A.: Complex Reactions of Dithiocarbamates. *Talanta*, **1967**, *14*, 1371-1392
- [41] Sceney, C.G.; Magee, R.J., Palladium Dithiocarbamates. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1974**, *10(4)*, 323-30
- [42] Fabretti, A.C.; Preti, C.; Tassi, L.; Tosi, G.; Zannini, P.: Dithiocarbamate complexes of rhodium(III), iridium(III), palladium(II) and platinum(II). *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, *137(1-2)*, 73-74
- [43] Bode, H.: Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyl-dithiocarbamate in der Analyse. *Fres. Z. Anal. Chem.*, **1955**, *144*, 165-186
- [44] Wenclawiak, B.W.; Schulze, P.; Uebis, V.: Micro Reversed Phase Liquid Chromatographie of Cd, Ni, Zn, Cu, Co, Hg-Diethyldithiocarbamates at Picofram Level. *Microchimica Acta*, **1984**, *II*, 251-262
- [45] Arain, M.A.; Khuhawar, M.Y.; Bhangar, M.I.: Capillary Gas Chromatography of Metal Chelates of Diethyl Dithiocarbamates. *Chromatographia*, **2002**, *55*, 349-352

- [46] Kristsotakis, K.; Tobschall, H. J.: Gas-chromatographic separation of the noble metals gold, platinum, palladium, rhodium, and iridium as bis(trifluoroethyl)dithio carbamate chelates. *Fres. Z. Anal. Chem.*, **1985**, 320(2), 152-155
- [47] Riekkola, M.L.: Capillary Gas Chromatography of Some Metal Chelates of Dipropyl- and Dibutyldithiocarbamic Acids. *Microchimica Acta*. **1982 I**, 327-334
- [48] Weissmahr, K.W.; Houghton, C.L.; Sedlak, D.L.: Analysis of the Dithiocarbamate Fungicides Zriam, Menab, and Zineb and the Flotation Agent Ethylxanthogenate by Ion-Pair Reversed-Phase HPLC. *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 4800-4804
- [49] Malik, M.A.; O'Brien, P.; Revaprasadu, N.: Synthesis of TOPO-capped PtS and PdS nanoparticles from [Pt(S₂CNMe(Hex))₂] and [Pd(S₂CNMe(Hex))₂]. *J. Mat. Chem.* , **2002**, 12(1), 92-97
- [50] Sindellari, L.; Trincia, L.; Nicolini, M.; Carrara, M.; Cima, L.; Zampiron, S. Dithiocarbamates as antagonists of cisplatin toxicity. *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 137(1-2), 109-113
- [51] Ohde, H.; Wai, C.M.; Kim, H.; Kim, J.; Ohde, M.: Hydrogenation of Olefins in Supercritical CO₂ Catalyzed by Palladium Nonoparticles in a Water-in-CO₂ Microemulsion. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4540-4541
- [52] Faraglia, G.; Fregona, D.; Sitran, S.; Giovagnini, L.; Marzano, C.; Baccichetti, F.; Casellato, U.; Graziani, R.: Platinum(II) and palladium(II) complexes with dithiocarbamates and amines: synthesis, characterization and cell assay. *J. Inorg. Biochem.* , **2001**, 83(1), 31-40
- [53] Stary, J.; Hladky, E.: Systematic Study of the solvent extractions of metall β-Diketonates. *Anal. Chim. Acta*. **1963**, 28, 227-235
- [54] Bassetti, M.; Cerichelli, G.; Floris, B.: Substituent Effects in Keto-Enol Tautomerism. Part 3. Influence of Substitution on the equilibrium composition of β-Dicarbonyl compound. *Tetrahedron*, **1988**, 44(10), 2997-3004
- [55] Lin, Y.; Wu, H.; Wai, C.M.; Smart, N.G.: Separation of divalent transition metal β-diketonates and their adducts by supercritical fluid chromatography. *Talanta*, **2000**, 52, 695-701
- [56] Umland, F.; Hoffmann, W.: Über die Verteilung von Metall-8-hydroxy-chinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. *Zeitschrift für analytische Chemie*. **1959**, 168, 268-281
- [57] Haar, R.; Umland, F.: Untersuchung von Absorptions- und Fluoreszenzeigenschaften der 8-Hydroxychinolinverbindungen einiger Elemente der 2., 3. und 4. Gruppe des Periodensystems. *Anal. Chem.*, **1962**, 191, 81-93
- [58] Umland, F.: Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. *Anal. Chem.*, **1962**, 190, 186-207

- [59] Wai, C.M.; Wang, S.: Solubility Parameters and Solubilities of Metal Dithiocarbamates in Supercritical Carbon Dioxide. *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 3516-3519
- [60] Smart, N.G.; Carleson, T.; Kast, T.; Clifford, A.A.; Burford, M.D.; Wai, C.M.: Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide. *Talanta*, **1997**, *44*, 137-150
- [61] Cross, W., Jr.; Akgerman, A.; Erkey, C.: Determination of Metal-Chelate Complex solubilities in Supercritical Carbon Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, *35*, 1765-1770
- [62] Wenclawiak, B.W, *Persönliche Mitteilung*, Universität Siegen, **2000**
- [63] Özel, M.Z.; Burford, M.D.; Clifford, A.A.; Bartle, K.D.; Shadrin, A.; Smart, N.G.; Tinker, N.D.: Supercritical fluid extraction of cobalt with fluorinated and non-fluorinated β -diketones. *Anal. Chim. Acta*, **1997**, *346*, 73-80
- [64] Wolf, A.: Bestimmung der Löslichkeit von Metallchelaten in überkritischem Kohlendioxid. *Dissertation Universität Siegen*, **1999**
- [65] Powell, C.J.; Beckman, E.J.: Design of Ligands for the Extraction of PtCl_6^{2-} into Liquid CO_2 . *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 2897-2903
- [66] Yazdi, A.V.; Beckman, E.J.: Design, Synthesis, and Evaluation of Novel, Highly CO_2 -Soluble Chelating Agents for Removal of Metals. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3644-3652
- [67] Ajgaonkar, H.S.; Dhadke, P.M.: Solvent extraction separation of iron(III) and aluminium(III) from other elements with Cyanex 302. *Talanta*, **1997**, *46*, 563-570
- [68] Sole, C.K.; Hiskey, J.B.: Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301. *Hydrometallurgy*, **1995**, *37*, 129-147
- [69] Smart, N.G.; Carleson, T.E., Elshani, S.; Wang, S.; Wai, C.M.: Extraction of Toxic Heavy Metals Using Supercritical Fluid Carbon Dioxide Containing Organophosphorous Reagents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 1819-1826
- [70] Carrott, M.J.; Waller, B.E.; Smart, N.G.; Wai, C.M.: High Solubility of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ complex in supercritical CO_2 . *Chem. Commun.*, **1998**, 373-374
- [71] Smart, N.G.; Wai, C.M.; Yuehe, L.; Kwang, Y.: Fluid Extraction of Metals or Metalloids. *International Application Number: PCT/US97/13139*, **1997**
- [72] Hossain, K.Z.; Honjo, T.: Separation of trace amounts of rhodium(III) with tri-n-butyl phosphate from nitric acid and sodium trichloroacetate media. *Fres. J. Anal. Chem.*, **2000**, *368*, 480-483
- [73] Chen, X.; Ji, M.; Fisher, D.R.; Wai, C.M.: Ionizable Calixarene-Crown ethers with High Selectivity for Radium over Light Alkaline Earth Metal Ions. *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 5449-5452

- [74] Glennon, J.D. ; Hutchinson, S.; Harris, S.J.; Walker, A.; McKervey, M. A.; McSweeney, C.C.: Molecular Baskets in Supercritical CO₂. *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 2207-2212
- [75] Glennon, J.D. ; Harris, S.J.; Walker, A. ; McSweeney, C.C.; O'Connell, M.: Carrying Gold in Supercritical CO₂. *Gold Bulletin*, **1999**, *32*(2)
- [76] Knothe, M.: Untersuchungen zur Extraktion der Pt-Metalle mit Tributylphosphat aus salzsauren Lösungen. *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1980**, *470*, 216-226
- [77] Gagliardi, E.; Tümmeler, P.: Metallextraktionen mit aliphatischen Alkoholen. *Talanta*, **1970**, *17*, 93-102
- [78] Faye, G.H.; Inman, W.R.: A Scheme for the Separation of Platinum, Palladium, Rhodium, and Iridium by Solvent Extraction. *Anal. Chem.*, **1963**, *35*, 985-987
- [79] Meyers Grosses Taschenlexikon, Meyers Lexikonverlag, **1983**, *Band 21*, 280
- [80] Yenmez, I.: Strukturanalyse und Darstellung einer neuen Gruppe von Fe(II)-, Co(II) und Ni(II)-Komplexen nach synergistischer Extraktion. *Fres. Z. Anal. Chem.*, **1982**, *310*, 392-395
- [81] Dyrssen, D.; Liljenzin, J.-O.; Rydberg, R.: Solvent Extraction Chemistry. *Wiley, New York*, **1967**
- [82] Reddy, M.L.P.; Bharathi, B.J.R.; Peter, S.; Ramamohan, T.R.: Synergistic extraction of rare earth with bis(2,4,4-trimethylpentyl) dithiophosphinic acid and trialkyl phosphine oxid. *Talanta*, **1999**, *50*, 79-85
- [83] Mishra, S.; Chakravorty, V.: Binary mixture of PC88A and TOPO as extractant for thorium(IV) from aqueous HNO₃ and H₂SO₄ media. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1996**, *207*, 53-62
- [84] Foulon, C.; Pareau, D.; Durand, G.: Thermodynamic and kinetic studies of palladium(II) extraction by extractant mixtures containing LIX 63. *Hydrometallurgy*, **1999**, *51*, 139-153
- [85] Alam, M.S.; Inoue, K.: Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin. *Hydrometallurgy*, **1997**, *46*, 373-382
- [86] Zou, L.; Chen, J.; Pan, X.: Solvent extraction of rhodium from aqueous solution of Rh(III)-Sn(II)-Cl system by TBP. *Hydrometallurgy*, **1998**, *50*, 193-203
- [87] Hossain, K.Z.; Honjo, T.: Separation of trace amounts of rhodium(III) with tri-n-butyl phosphate from nitric acid and sodium Trichloroacetate media. *Fres. J. Anal. Chem.*, **2000**, *368*, 480-483
- [88] Erkey, C.: Supercritical carbon dioxide extraction of metals from aqueous solutions: a review. *J. Supercritical Fluids*, **2000**, *17*, 259-287

- [89] Li, J.; Beckman, J.: Affinity Extraction into CO₂. 2. Extraction of Heavy Metals into CO₂ from Low-pH Aqueous Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, *37*, 4768-4773
- [90] Wang, J. Marshall, W.D.: Recovery of Metals from Aqueous Media by Extraction with Supercritical Carbon Dioxide. *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 1658-1663
- [91] Murphy, J.M.: Thermodynamics of Extraction of Copper(II) from Aqueous Solutions by Chelation in Supercritical Carbon Dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 1674-1679
- [92] Tai, C.Y.; You, G.S., Chen, S.L.: Kinetics study on supercritical fluid extraction of zinc(II) ion from aqueous solutions. *J. Supercritical Fluids*, **2000**, *18*, 201-212
- [93] Toews, K.L.; Shroll, R.M.; Wai, C.M.; Smart, N.G.: pH-Defining equilibrium between water and supercritical CO₂: influence on SFE of organics and metal chelates. *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 4040
- [94] Wiebe, R.; Gaddy, V.L.: The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40°C and pressures to 500 atm: critical phenomena. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 815
- [95] Murphy, J.M.; Erkey, C.: Thermodynamics of extraction of copper(II) from aqueous solutions by chelation in supercritical carbon dioxide. *Environmental Science & Technology*, **1997**, *31*, 1674-1679
- [96] Sherman, G.; Shenoy, S.; Weiss, R.A.; Erkey, C.: A Static Method Coupled with Gravimetric Analysis for the Determination of Solubilities of Solids in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, 846-848
- [97] Krieg, H.: Bestimmung von Edelmetallen in Autoabgaskatalysatoren über die Fießinjektionsanalyse mit Atomabsorptionsspektrometrie. *Diplomarbeit, Universität-Siegen, Degussa-Hüls AG Hanau*, **1999**
- [98] Jackson, K.W.; Chen, G.: Atomic Absorption, Atomic Emission, and Flame Emission Spectrometry. *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 231R-256R
- [99] Moffett, J.: Guidelines for using non-aqueous solvents in Atomic Absorption Spectrometry. *Applikation Varian Instruments*, **1991**
- [100] Beer, H.; Wenclawiak, B.W.; Gomes, M.: *Kopplung von HPLC und Flammen-AAS zur Analyse von Edelmetallchelaten*, Tagungsbeitrag Anakon, Konstanz, **2001**
- [101] Gomes, M.: FIAAS of Metal Cheates. Studienarbeit, Universität Siegen, **2000**
- [102] DIN 38406 Teil 22: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Kationen (Gruppe E), Bestimmung von 33 Elementen mittels ICP-OES (E22b), Beuth Verlag, Berlin; **1988**

- [103] Tertipis, G.G.; Beamish, F.E.: Solvent Extraction Separation and Spectrophotometric Determination of Rhodium and Iridium. *Anal. Chem.*, **1962**, *34*, 623-625
- [104] Perkampus, H.-H.: UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen, Springer, Berlin, **1986**
- [105] DIN ISO 9000: Leitfaden zur Auswahl und Anwendung der Normen zu Qualitätsmanagement, Elementen eines Qualitätssicherungssystems und zu Qualitätssicherungs-Nachweisstufen, Berlin, **1987**
- [106] Adams, C.; Camman, K.; Deckers, H. A.; Dobkowski, Z.; Holcombe, D.; LaFleurm P.D.; Radvila P.; Rohrer, C.; Steck, W.; Vermaercke, S.C.K.: Quality Assurance for Research and Development and Nonroutine Analysis. *Gesellschaft Deutscher Chemiker, EURACHEM/D-CITAC Guide*, **2001**
- [107] Kromidas, S.: *Qualität im analytischen Labor*, VCH, Weinheim, **1995**
- [108] DIN 32645: *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*, Beuth Verlag, Berlin, **1990**
- [109] www.gdch.de/eurachemd.htm
- [110] Funk, W.; Damman, V.; Donnevert, G.: *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1992**
- [111] Ellison, S.L.R. ; Roesslein, M. ; Williams, A.: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. *EURACHEM/D-CITAC Guide, Second Edition*, **2000**
- [112] Merck KgaA, Technisches Datenblatt: Kaliumdichromatlösung zur Überprüfung der Absorption von Spektralphotometern, rückführbar auf NIST, Darmstadt, **1998**
- [113] Engelhardt, H: Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie. Springer, Berlin, **1977**
- [114] Shankaranarayana, M.L.; Parel, L.L.: The Electronic Spectra of some Derivates of Xanthic, Dithiocarbaic and Trithiocarbonic Acids. *Acta Chemica Scandinavia*, **1965**, *19*, 1113-1119
- [115] Coucouvanis, D.: Dithioacid and 1,1-Dithiolate Complexes. *Prog. Inorg. Chem.*, **1970**, *11*, 233
- [116] Hulanicki, A.: Complexation Reactions of Dithiocarbamates. *Talanta*. **1967**, *14*, 1371-1392
- [117] Shankaranarayana, M.L. : The Electronic Spectra of some Derivatives of Xanthic, Dithiocarbamic and Trithiocarbamic Acids. *Acta Chemica Scandinavica*. **1965**, *19*, 1113-1119
- [118] Ammann, A.: Diplomarbeit, Universität Siegen, University of Idaho, **1997**

- [119] Gmelin, L.: Gmelin handbook of inorganic and organometallic chemistry. Rh Suppl. Vol. B2, **1990**
- [120] McCarthy, P.J., *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 781
- [121] Siedle, A.R., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2052
- [122] Wenclawiak, B.W., Bickmann F.: Liquid Chromatographic Separation of some Platinoid Metal 8-Hydroxyquinolines. *Bunseki Kagaku*, **1984**, 33, E67-E72
- [123] Nagel, R.: ^6Li und ^7Li MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen an ternären und quaternären Lithiummagnesiumchloriden sowie Röntgen- und Neutronen-einkristall-Untersuchungen an Iodaten und Periodaten von zweiwertigen Metallen. *Dissertation Universität Siegen*, **2001**
- [124] X-Red, STOE&CIE, Darmstadt, **1997**
- [125] Xu, L.Z.; Zhao, P.S.; Zhang, S.S.: Crystal structure and characterization of Pd(II)bis(diisopropyldithiocarbamate) complex. *Chin. J. Chem.*, **2001**, 19(4), 436-440
- [126] Ito M.; Iwasaki H.: Structure of Lead(II) N,N-Diisopropyldithiocarbamate [Bis(N,N-diisopropyldithiocarbamato)lead(II)]. *Acta Cryst.* **1980**, B36, 443-444
- [127] Beer, H.: Synthese und Charakterisierung von Diisopropyldithiocarbamaten des Bleis, Rhodiums und Palladiums, Studienarbeit, Universität Siegen, **1994**
- [128] MVA v1.0 Demo-Version, Methoden-Validierung in der Analytik, Novia GmbH, **1999**
- [129] Job, P.: *Ann. Chim. Phys. France*, 9, **1928**, 113
- [130] Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**
- [131] Hadjikostas, C.C.; Katsoulos, G.A.; Shakhathreh, S.K.: Syntheses and Spectral Studies of some New Palladium(II) and Platinum(II) Dithiocarbamate Complexes. Reactions of Bases with the Corresponding N-Alkyldithiocarbamates. *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 133, 129-132
- [132] Yang, Y.; Zuo, B.; Li, J.; Chen, G.: Studies on the stability of four-membered ring chelates Part V. The stability of dialkyl dithiocarbamate chelates. *Spectrochimica Acta Part A* 52, **1996**, 52, 1915-1919
- [133] Van der Linden, J.G.M.; Blommerde, W.; Dix, A.H.; Pijpers, F.W.: Mixed ligand monothio- and dithiocarbamate complexes of palladium(II). *Inorg. Chim. Acta*, **1977**, 24(3), 261-267
- [134] Exarchos, G.; Robinson, S.D.: Observations concerning the constitution of some rhodium(II) dithiocarbamate complexes. *Polyhedron*, **2000**, 19, 123-124

- [135] Yang, J.; Griffiths, P.R.: Prediction of the Solubility in Supercritical Fluids Based on Supercritical Fluid Chromatography Retention Times. *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 2353-2360
- [136] Bartle, K.D.; Clifford, A.A.; Jafar, D.A.; Kinthinji, J.B.; Shilstone, G.F.: Use of chromatographic retention measurements to obtain solubilities in a liquid or supercritical fluid moile phase. *J. Chromatogr.*, **1990**, *480*, 460
- [137] Tollinche, C.A.; Risby, T.H.: Liquid Chromatography of Metal Chelates. *J. Chrom. Sci.*, **1978**, *16*, 448-454
- [138] Meyer, V.: Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie, Otto Salle Verlag, **1984**
- [139] Wang, A.; Wu, X.; Fu, C.: Kinetic and equilibrium study on the ligand exchanges between N,N-disubstituted dithiocarbamate chelates of palladium(II) by high-performance liquid chromatography. *Huaxue Xuebao*, **1986**, *44(10)*, 1015-19
- [140] Röger, C.: *Untersuchung der Ligandenaustauschreaktionen von Pd(II)- und Cu(II)-Dialkyldithiocarbamten mit RP-HPLC*, Diplomarbeit, Universität Siegen, **2002**
- [141] Gurira, R.C.; Carr, P.W.: *J. Chromatogr. Sci.*, **1982**, *20*, 461
- [142] Wenclawiak, B.W.; Hees, T.; Zöller, C. E.; Kabus, H.-P.: Rhodium and palladium β -diketonate determination with on-line supercritical fluid extraction-high performance liquid chromatography via solid phase extraction. *Fres. J. Anal. Chem.*, **1997**, 358, 471-474
- [143] Wenclawiak, B.W.; Barkley, R.M.; Williams, E.J.; Sievers, R.E.: Gas Chromatographic and Liquid Chromatographic Separations of Geometrical Isomers of Tris(2,2,7-trimethyloctane-3,5-dionato) chromium(III) chelates and other Cr- β -diketones. *J. of Chrom.*, **1985**, *349*, 469-479
- [144] Wenclawiak, B.W.; Eicke, A.; Sichtermann W.K.; Benninghoven, A.: HPLC-SIMS off-line coupling for determination of 8-hydroxyquinolines and some other metal chelates. *Fres. J. Anal. Chem.*, **1987**, *329*, 447-452
- [145] Sánchez, J.M.; Obrezkov, O.; Salvado, V.: Separation of some platinum group metal chelates with 8-hydroxyquinoline by various high-performance liquid chromatographic methods. *J. Chrom. A* , **2000**, *871 (1-2)*, 217-226
- [146] Dilli S.; Tong P.: Liquid chromatography of metal chelates.Chromatographic studies of homologous dialkyldithiocarbamates. *Analytica Chimica* , **1999**, *395*, 101-112
- [147] Ichinoki, S.; Yamazaki, M.; Suzuki, S.: Effect of Column Temperature on Separation and Determination of Dithiocarbamate Chelates ba Reversed-Phase HPLC. *J. Chrom. Sci.*, **1992**, *30*, 233-238

- [148] Moriyasu, M.; Hashimoto, Y.; Endo, M.: Kinetic studies of fast equilibrium by means of high-performance liquid chromatography. IV. Separation of rotamers of palladium(II) dithiocarbamates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1983**, 56(7), 1972-1977
- [149] Lagalante A.F.; Hansen B.N.; Bruno T.J.; Sievers R.E.: Solubilities of Copper(II) and Chromium(III) β -Diketonates in Supercritical Carbon Dioxide. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5781-5785
- [150] Cross W.; Akgerman A.: Determination of Metal-Chelate Complex Solubilities in Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, 35 (5), 1765-1770
- [151] Lagalante, A.F.; Hansen, B.N.; Bruno, T.J.; Sievers, R.E.: Solubilities of Copper(II) and Chromium(III) β -Diketonates in Supercritical Carbon Dioxide. *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 5781-5785
- [152] Lewis, F.D.; Salvi, G.D.; Kanis, D.R.; Ratner, M.A.: Electronic Structure and Spectroscopy of Nickel(II), Palladium(II), and Platinum(II) Acetylacetonate Complexes. *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1251-1258
- [153] Carrot, M.J.; Wai, C.M.: UV-VISible Spectroscopic Measurement of Solubilities in Supercritical CO₂ Using High-Pressure Fiber-Optic Cells. *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 2421-2425
- [154] Sauceau, M.; Fages, J.; Letourneau, J.-J.; Richon, D.: A Novel Apparatus for Accurate Measurements of Solid Solubilities in Supercritical Phases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39, 4609-4614
- [155] Juncheng, L.; Zhaojie, C.; Wie, W.; Ganzuo, L.: Study of the method of complexation-supercritical fluid extraction of copper ions with 8-hydroxyquinoline. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **2000**, 23(20), 3109-3117
- [156] Ougiyaniagi, J.; Choi, S.Y.; Ishikawa, N.; Imura, H.; Oriyama, T.; Ohash, K.: Extraction behaviour of Ga(III) and Pd(II) with 2-methyl-8-quinolinol derivatives into supercritical fluid CO₂. *Prog. Nucl. Energy*, **2000**, 37 (1-4), 435-440
- [157] Wai, C.M.; Wang, S.; Liu, Y.; Lopez-Avila, V.; Beckert, W.F.: Evaluation of dithiocarbamates and β -diketonates as chelating agents in supercritical fluid extraction of Cd, Pb, and Hg from solid samples. *Talanta*, **1996**, 43, 2083-2091
- [158] Artal, M.; Pauchon, V.; Embid, J. M.; Jose, J.: Solubilities of 1-Nonanol, 1-Undecanol, 1-Tridecanol, and 1-Pentadecanol in Supercritical Carbon Dioxide at T=323,15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 983-985
- [159] Tuma, D.; Schneider, G.M.: High-pressure solubility of disperse dyes in near and supercritical fluids: measurements up to 100 Mpa by a static method. *J. Supercritical Fluids*, **1998**, 37-42
- [160] Kautz, C.B.; Wagner, B.; Schneider, G.M.: High pressure solubility of 1,4-bis-(n-alkylamino)-9,10-anthraquinones in near- and supercritical carbon dioxide. *J. Supercritical Fluids*, **1998**, 43-47

- [161] Wagner, K.-D.; Dahmen, N.; Dinjus, E.: Solubility of Triphenylphosphine, Tris(p-fluorophenyl)phosphine, Tris(pentafluorophenyl)phosphine, and Tris(p-trifluoromethyl-phenyl) phosphine in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, *45*, 672-677
- [162] Palo, D.P.; Erkey, C.: Solubility of Dichlorobis(triphenylphosphine)nickel(II) in Supercritical Carbon Dioxide. *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, *43*, 47-48
- [163] Casas, M.S.; García-Tasende, A.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vazquez-Lopez, E.M.; Castellano, E.E.; Zukerman-Schpector, J.: The reaction of cadmium dicyclohexyl-dithiophosphinate with tributylphosphine. *Inorganica Chimica Acta*, **1995**, *239*, 87-91
- [164] Garriga R.; Pessey V.; Weill F.; Chevalier B.; Etourneau J.; Cansell F. : Kinetic study of chemical transformation in supercritical media of bis(hexafluoroacetylacetonate)copper (II) hydrate. *J. Supercritical Fluids*. **2001**, *20*, 55-63
- [165] Ashraf-Khorassani, M. , Taylor, L.T.: Supercritical fluid extraction of mercury(II) ion via in situ chelation and pre-formed mercury complexes from different matrices. *Anal. Chim. Acta*, *379*, **1999**, 1-9
- [166] Wai, C.M.; Wang, S.;Liu, Y.; Lopez-Avila, V.; Beckert, W.F.: Evaluation of dithiocarbamates and β -diketones as chelating agents in supercritical fluid extraction of Cd, Pb, and Hg from solid samples. *Talanta*, **1996**, *43*, 2083-2091
- [167] Sole, K.C.; Hiskey, J.B.: Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301. *Hydrometallurgy*, **1995**, *37*, 129-147
- [168] Ajgaonkar, H.S.; Dhadke, P.M.: Solvent extraction separation of iron (III) and aluminium (III) from other elements with Cyanex 302. *Talanta*, **1997**, *44*, 563-570
- [169] Almela, A.; Elizalde, M.P.; Gomez, J.M.: Cadmium(II) extraction from phosphoric media by bis (2,4,4-trimethylpentyl) thiophosphinic acid (Cyanex 302). *Fluid Phase Equilibria*. **1998**, *145*, 301-310
- [170] Murphy, J.M.; Erkey, C.: Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by Chelation in Supercritical Carbon Disoxide Using Fluorinated β -Diketones, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 5371-5376
- [171] Wai, C.M; Wang, S.: Supercritical fluid extraction: metal as complexes. Review, *J. Chrom. A.*, 1997, *785*, 369-383
- [172] Lin, W.; Wiegand, B.C.; Nuzzo, R.G.; Girolami, S.G.: Mechanistic Studies of Palladium Thin Film Growth from Palladium(II) β -Diketonates. 1. Spectroscopic Studies of the Reactions of Bis(hexafluoroacetylacetonato)palladium(II) on Copper Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5977-5987

- [173] Cheon, J.; Muraoka, P.; Zink, J. I.: Laser-Induced Deposition of Palladium and Gas-Phase Photofragmentation Pathways from (2-Methylallyl)(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionato)-Palladium. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 511-516
- [174] DIN 38414 Teil 7, Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Aufschluss mit Königswasser zur nachfolgenden Bestimmung des säurelöslichen Anteils von Metallen (S 7), Beuth Verlag, Berlin, **1983**
- [175] Shamsipur M.; Ghiasvand A.R.; Yamini Y.: Extraction of uranium from solid matrices using modified supercritical fluid CO₂. *J. Supercritical Fluids*. **2001**, *20*, 163-169
- [176] Kersch, C.; van Roosmalen, M.J.E.; Woerlee, G. F.; Witkamp, G.J.: Extraction of Heavy Metals from Fly Ash and Sand with Ligands and Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, *39*, 4670-4672
- [177] Lin Y.; Brauer R.D.; Laintz K.E.; Wai C.M.: Supercritical Fluid Extraction of Lanthanides and Actinides from Solid Materials with a Fluorinated β -Diketone. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2549-2551
- [178] Cui, H.; Wang, T.; Shen, Z.: Removal of Trace Heavy Metals from a Natural Medicine Material by Supercritical CO₂ Chelate Extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, *40*, 3659-3663
- [179] Matson, D.W.; Fulton, J.L.; Peterson, R.C.; Smith, R.D.: Rapid expansion of supercritical fluid solutions: solute formation of powders, thin films, and fibers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, *26* (11), 2298-2306
- [180] Hansen, B.N.; Hybertson, R.M.; Barkley, R.E.; Sievers, R.E.: Supercritical Fluid Transport-Chemical Deposition of Films. *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 749-752
- [181] *Inorg.Chem.*, **1963**, *2*,73
- [182] Kreher, U.; Schebesta, S.; Walther, D.: Übergangsmetall-Organoverbindungen in superkritischen Kohlendioxid: Löslichkeiten, Reaktionen, Katalysen. *Z. anorg. Allg. Chemie*, **1998**, *624*, 602-612

Anhang A1: Verzeichnis der wichtigsten Abkürzungen

η	Viskosität
λ	Wellenlänge
ρ_k	kritische Dichte
$^1\text{H-NMR}$	Protonen-Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
acac	Acetylaceton (2,5-Pentandion)
c	Stoffmengenkonzentration (molL^{-1})
c_0	Anfangskonzentration (molL^{-1})
Cyanex302	Bis(2,4,4-trimethylpentyl)monothiophosphinsäure
D	Diffusionskoeffizient
DBDTC (C4)	Dibutyldithiocarbamat
DEDTC (C2)	Diethyldithiocarbamat
DHDTC (C6)	Dihexyldithiocarbamat
DiBDTC (iC4)	Diisobutyldithiocarbamat
DiPeDTC (iC5)	Diisopentylidithiocarbamat
DiPrDTC (iC3)	Diisopropylidithiocarbamat
DODTC (C8)	Dioctyldithiocarbamat
DPeDTC (C5)	Dipentylidithiocarbamat
DPrDTC (C3)	Dipropylidithiocarbamat
DTC	Dialkyldithiocarbamat
FAB-MS	Fast Atom Bombardement Mass Spectrometry
FIAAS	Fliessinjektion Atomabsorptionsspektroskopie
hfa	1,1,1,5,5,5-Hexafluoro-2,4-pentandion
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
ICP-OES	Induktiv gekoppeltes Plasma mit optischer Emissionsspektroskopie
IR	Infrarotspektroskopie
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
\log	Logarithmus
NP-HPLC	Normalphasen -HPLC
Ox	Oxin (8-Hydroxychinolin)

P	Statistische Wahrscheinlichkeit
PBu ₃	Tributylphosphin
P_k	reversed phase (Umkehrphasen)-HPLC
RSFE	reaktive überkritische Fluid Extraktion
scCO ₂	überkritisches (supercritical) CO ₂
SFC	überkritische Fluid Chromatographie
SFE	überkritische Fluid Extraktion
T	Temperatur
T	<i>absolute Temperatur</i>
TBP	Tri-n-butylphosphat (Phosphorsäure-Tributylester)
thd	2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandion
T_k	kritische Temperatur
UV-VIS	ultraviolett sichtbar

Anhang A2: Liste der verwendeten Chemikalien

- 8-Hydroxychinolin, p.A., >99 %, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Aceton, > 99,5 % (GC), J. T. Baker, Deventer, Holland
- Acetonitril, HPLC-Grade, für die Rückstandsanalyse, Promochem, Wesel
- Butylamin, > 98 % (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Chloroform, > 99,8 % (GC), J.T. Baker, Deventer, Holland
- Cyanex 302, Cytec Industries, USA
- Dibutylamin, purum, > 98% (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Dichlormethan, > 99,5 % (GC), J. T. Baker, Deventer, Holland
- Dihexylamin, purum, > 98% (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Diisobutylamin, purum, > 98% (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Diisopentylamin, purum, > 98% (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Diisopentylamin, purum, > 98% (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Dioctylamin, purum, > 98% (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Dipentylamin, purum, > 98% (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Essigsäure-Acetat-Pufferlösung, pH=4,5, zur Analyse, Merck KGaA, Darmstadt
- Ethanol, puriss. p.a., ~ 96 % (V/V), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Hexylamin, purum, >98 % (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Isopentylamin, > 98 % (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz

- Kohlendioxid, 99,9995 %, für SFE, Fa. Messer-Griesheim, Siegen
- Methanol, > 99,5 % (GC), J. T. Baker, Deventer, Holland
- Natriumhydrogencarbonat, wasserfrei, zur Analyse, Merck KGaA, Darmstadt
- Natriumhydroxid, p.A., > 98 %, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- n-Butanol, für Analyse, > 99,5 % (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- n-Hexan, Hochschullieferung, Isomerenmischung, Hanf&Nelles, Düsseldorf; Reinigung durch Rektifizierung, > 99,5 % (GC)
- Palladium(II)chlorid, wasserfrei, purum, 60 % Pd, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Pd-Atomspektroskopie-Standardlösung, 1000 ppm, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Petrolether, für Analyse, Kp 40...60 °C, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Referenzmaterial, Edelmetallhaltige Erzprobe, Geschenk Fa. Heraeus, Hanau
- Rh-Atomspektroskopie-Standardlösung, 1000 ppm, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Rhodium(III)chlorid, reinst, >49% Rh, Geschenk Fa. Heraeus, Hanau
- Rhodium(III)nitrat Hydrat, puriss., 36 % Rh, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Salpetersäure, 65%, z.A., Baker, Deventer, Holland
- Salzsäure, 36-38%, z.A., Baker, Deventer, Holland
- Sand, Seesand, purum p.a., acid purified, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Schwefelkohlenstoff, reinst, > 98,5 %, (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Schwefelsäure, 95-97%, z.A., Baker, Deventer, Holland
- sek. Butylamin, > 98 % (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Tributylphosphat, purum, > 97%, Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Tributylphosphin, pract., ~ 95 % (GC), Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz
- Wasser, aus Entionisierungssystem der Fa. Seraldest, oder: bidest. aus Quarzapparatur

Anhang A3: Chromatographische Kenngrößen

Kapazitätsfaktor k' :

Der Kapazitätsfaktor k' ist das Verhältnis der Aufenthaltszeiten der Substanz in der stationären zu der mobilen Phase.

$$k' = \frac{t'}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

t_R : Bruttoretentionszeit

t' : Nettoretentionszeit

t_0 : Totzeit

Auflösung R :

Die Trennung zweier Substanzen wird mit der Auflösung R beurteilt. Die Auflösung gibt an, wie oft die mittlere Basispeakbreite zweier Peaks in den Abstand der Peakmaxima passt.

$$R = \frac{2(t_{R1} - t_{R2})}{w_{b1} + w_{b2}}$$

w_{b1}, w_{b2} : Basispeakbreite der Substanz 1 bzw. 2

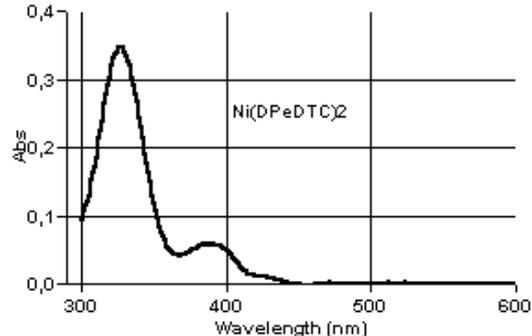
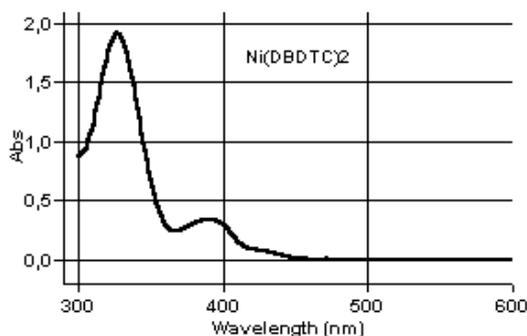
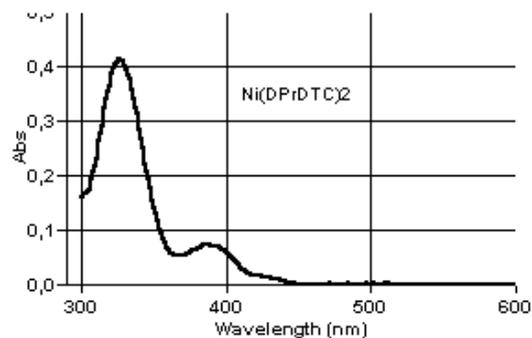
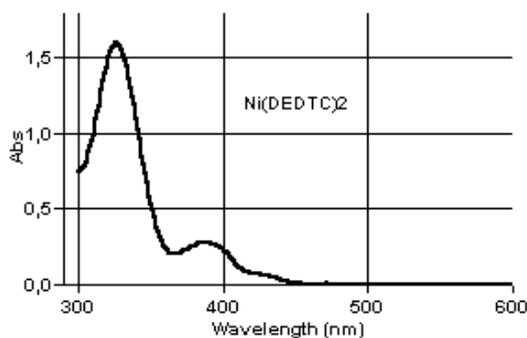
t_{R1}, t_{R2} : Retentionszeiten der Substanz 1 bzw. 2

Anhang A4: Elementaranalysen

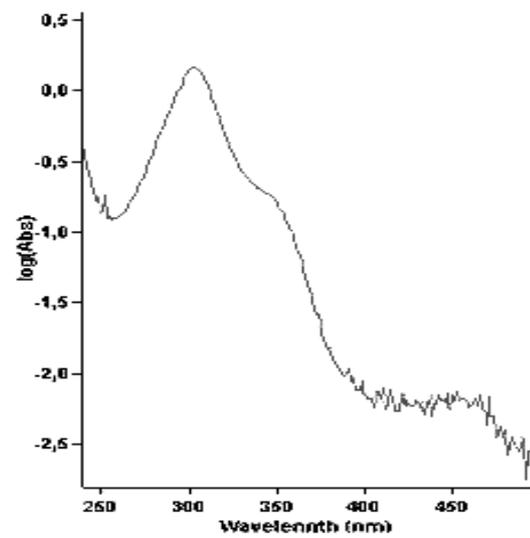
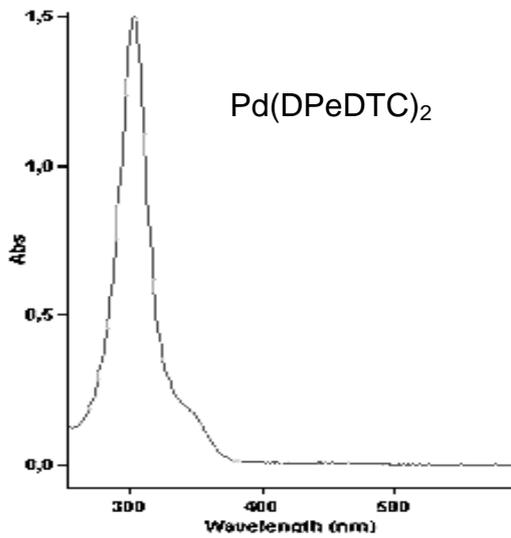
(Mikroanalytisches Institut Beller, Göttingen)

Analyseergebnis – Massenanteil in %					
Chelat	C	H	N	S	Pd
Pd(DPrDTC) ₂	37,0	6,0	6,2	27,7	23,1
Pd(DBDTC) ₂	43,5	7,3	5,5	22,4	21,4
Pd(DPeDTC) ₂	58,5	10,7	6,5	10,8	13,4
Pd(DHDTC) ₂	59,5	10,7	5,4	12,2	12,2
Pd(DODTC) ₂	52,1	8,8	3,5	18,2	17,3
Abweichung (Theorie-Analysenwert) in %					
	C	H	N	S	Pd
Pd(DPrDTC) ₂	0,4	-0,2	0,1	-0,2	-0,1
Pd(DBDTC) ₂	1,5	0,2	0,1	-2,5	0,7
Pd(DPeDTC) ₂	12,2	3,0	1,6	-11,6	-5,2
Pd(DHDTC) ₂	9,7	2,4	1,0	-8,2	-4,8
Pd(DODTC) ₂	-3,1	-1,1	-0,3	0,9	3,5

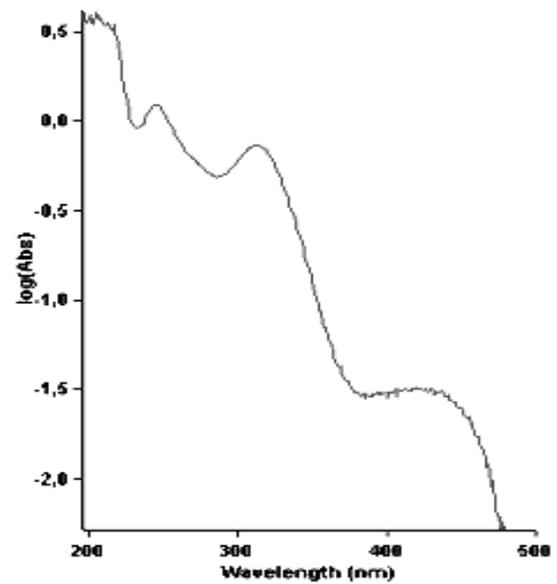
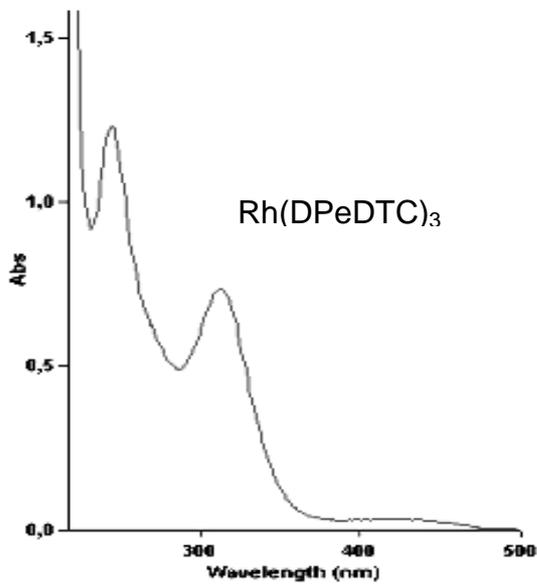
Anhang A5: UV-VIS-Spektren



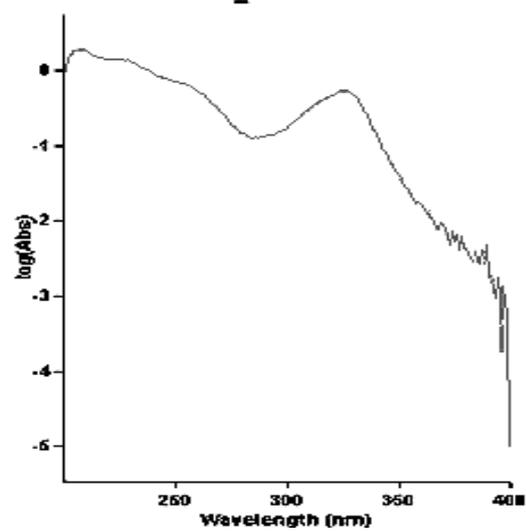
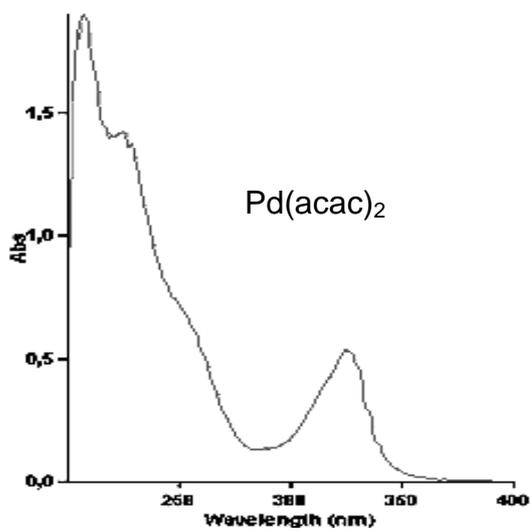
Absorptionsspektren von Nickel(II)dialkyldithiocarbamaten in Chloroform ($c \sim 5 \dots 20 \text{ mgL}^{-1}$)



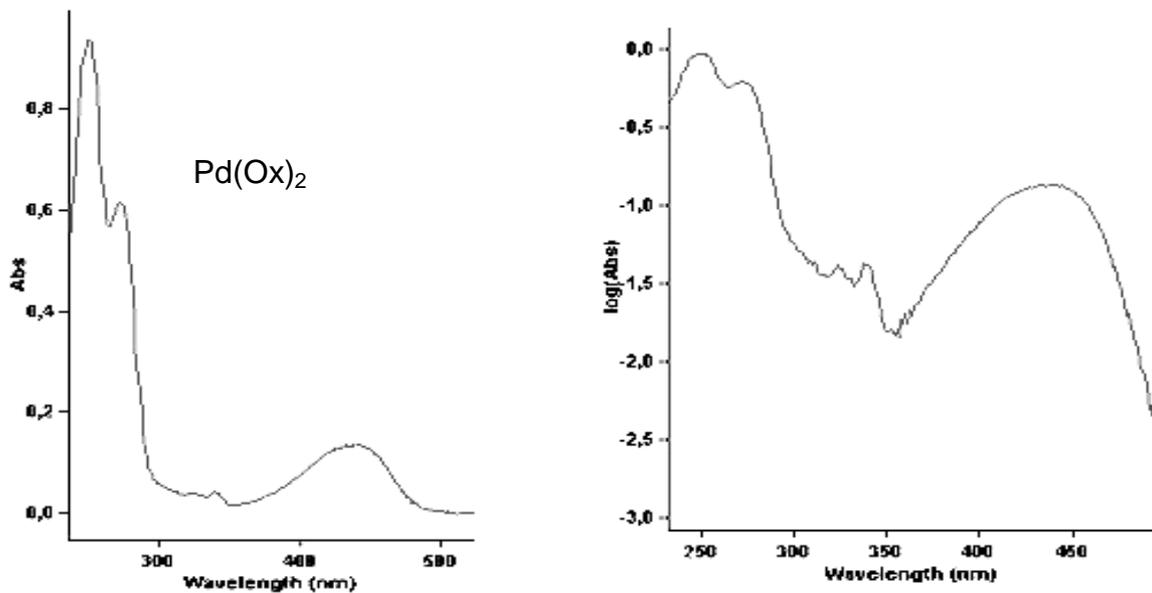
Absorptionsspektren von Pd(diisopentylthiocarbamat)₂ in Dichlormethan.



Absorptionsspektren von Rh(dipentylthiocarbamat)₂ in Dichlormethan.

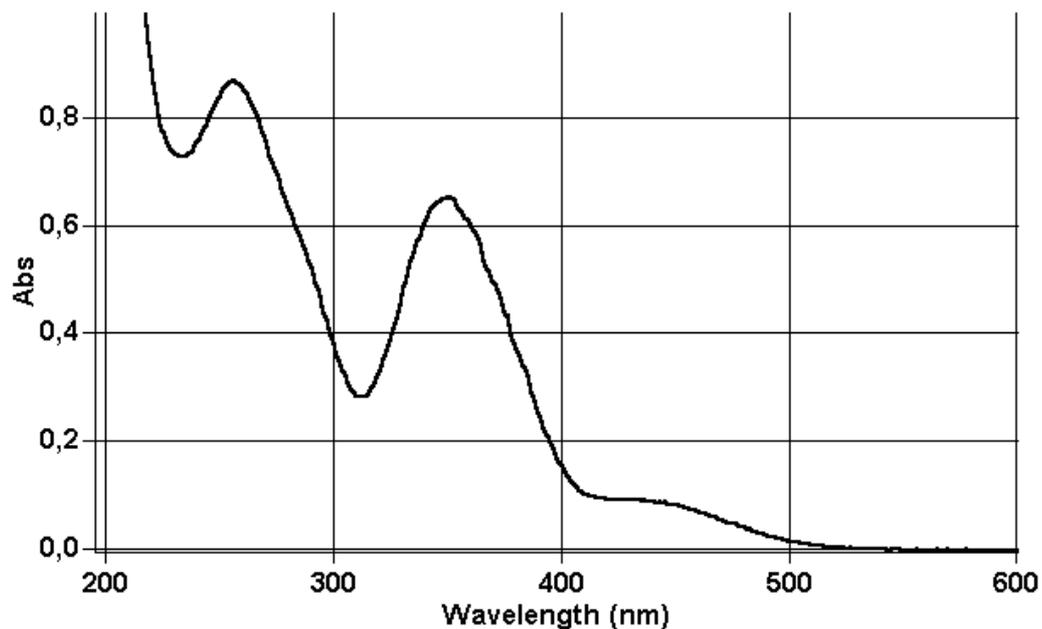


Absorptionsspektrum von Pd(acac)₂ in Dichlormethan ($c = 5 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$).



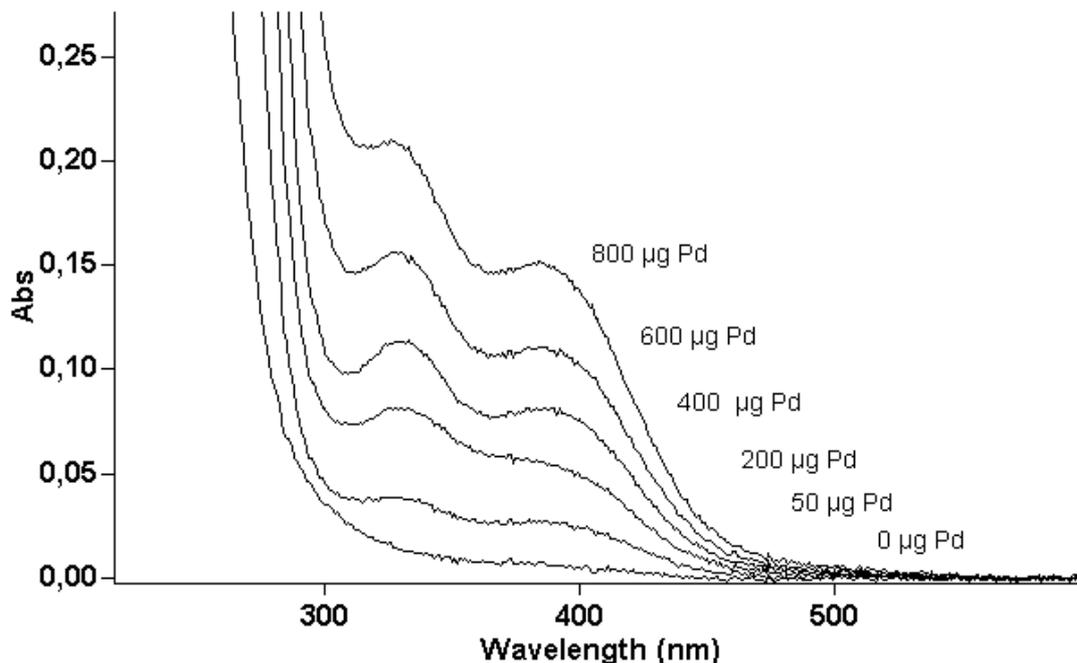
Absorptionsspektrum von Pd(Ox)_2 in Dichlormethan.

Photometervalidierung ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Test):



Absorptionsspektrum der Testlösung von Kaliumdichromat mit $c = 60,6 \text{ mgL}^{-1}$ in Wasser (1 cm Quarzküvette). Kaliumdichromat hat bei den angegebenen Wellenlängen charakteristische Maxima und Minima. Die gemessenen Absorptionen bei diesen Wellenlängen liegen im Rahmen der Toleranzen, die durch die Gerätespezifikation vorgeschrieben sind.

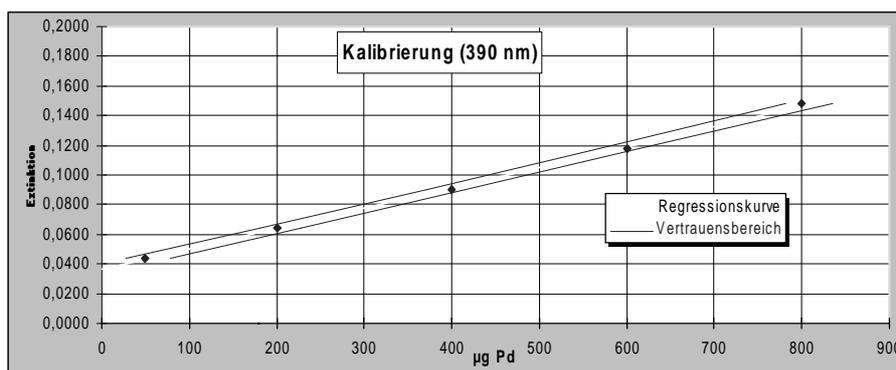
Hexanextraktion von Palladium(II)-Ionen mit sekundären Aminen:



Absorptionsspektren der Extraktionslösungen des Pd(II)-Diisobutylamin-Komplexes in 10 mL n-Hexan bei unterschiedlichen Pd-Gehalten (vgl. Kalibrierdaten Anhang A6).

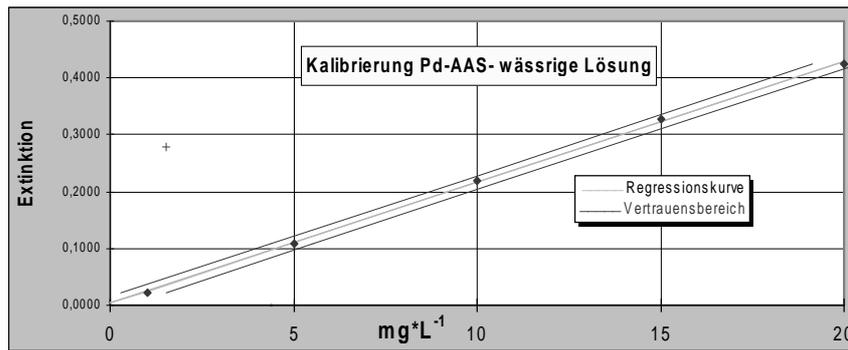
Anhang A6: Methodvalidierung

Photometrische Bestimmung von Palladium(II)-Ionen als Diisobutylaminkomplex durch Hexanextraktion (25 mL) aus 10 %iger Salzsäure:



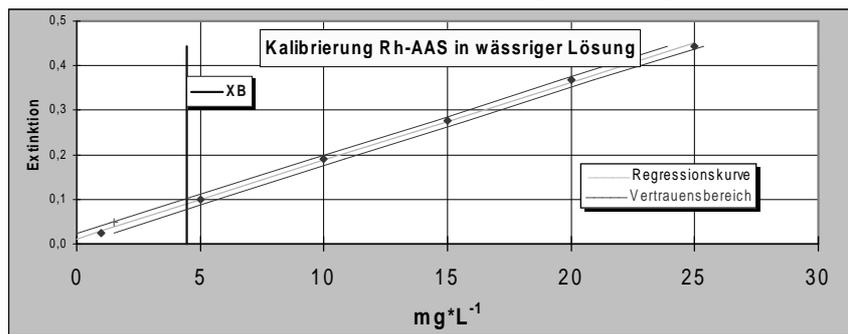
Steigung		b =	0,000138
Achsenabschnitt		a =	0,036391
Verfahrensstandardabweichung		s(x0) =	8,67153
Verfahrensvariationskoeffizient	(%)	V(x0) =	2,12
Nachweisgrenze (DIN 32465)		XN =	50,8
Bestimmungsgrenze (k = 3)		XB =	178,7

Bestimmung von Palladium mit Flammen-AAS in wässriger Lösung bei $\lambda = 247,6 \text{ nm}$:



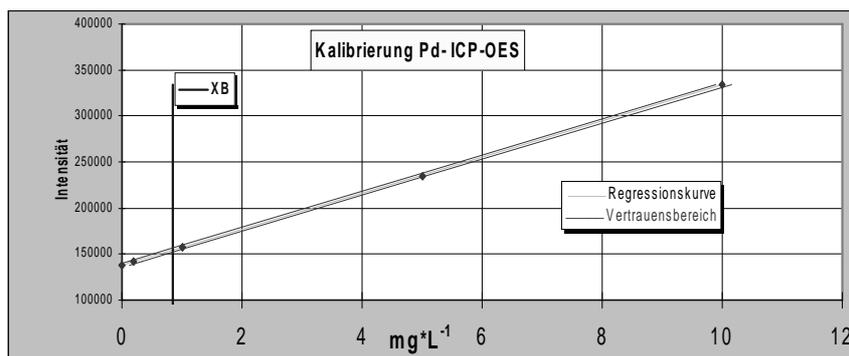
Steigung		b =	0,02130
Achsenabschnitt		a =	0,00369
Reststandardabweichung		s(y) =	0,00452
Verfahrensstandardabweichung		s(x0) =	0,21243
Verfahrensvariationskoeffizient	(%)	V(x0) =	2,08
Nachweisgrenze (DIN 32465)		XN =	1,24
Bestimmungsgrenze (k =3)		XB =	4,37

Bestimmung von Rhodium mit Flammen-AAS in wässriger Lösung bei $\lambda = 343,5 \text{ nm}$:



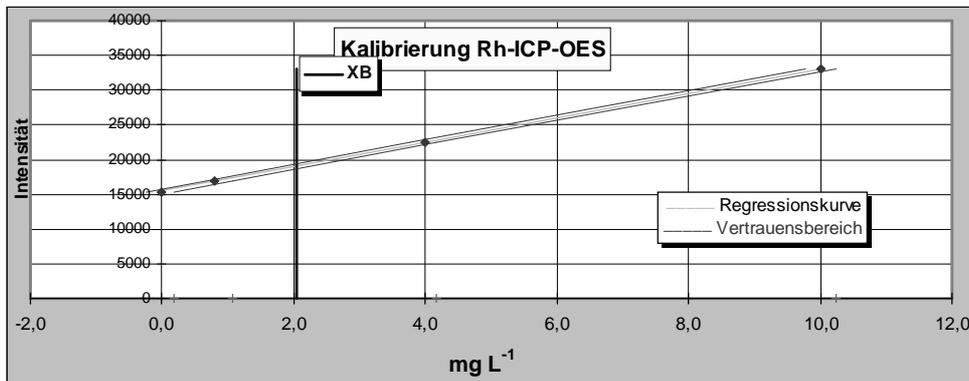
Steigung		b =	0,0176
Achsenabschnitt		a =	0,0114
Reststandardabweichung		s(y) =	0,0049
Verfahrensstandardabweichung		s(x0) =	0,2779
Verfahrensvariationskoeffizient	(%)	V(x0) =	2,19
Nachweisgrenze (DIN 32465)		XN =	1,30
Bestimmungsgrenze (k =3)		XB =	4,46

Bestimmung von Palladium mit ICP-OES in wässriger Lösung:



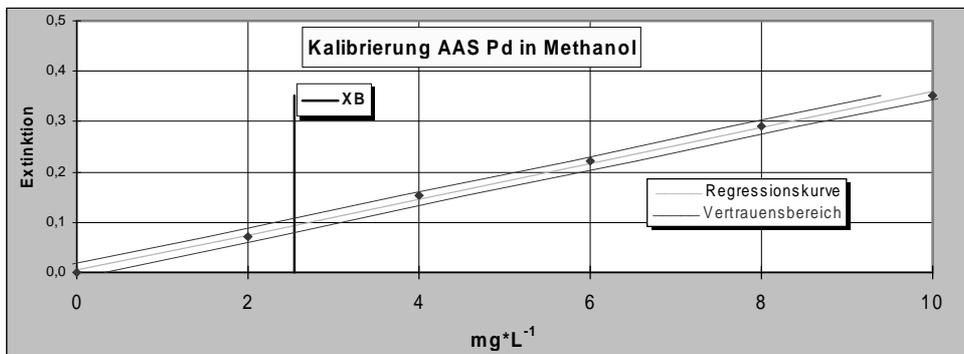
Steigung			19536
Achsenabschnitt		a =	138273
Reststandardabweichung		S(y) =	828
Verfahrensstandardabweichung		s(x0) =	0,042
Verfahrensvariationskoeffizient	(%)	V(x0) =	1,3
Nachweisgrenze (DIN 32465)		XN =	0,223
Bestimmungsgrenze (k =3)		XB =	0,843

Bestimmung von Rhodium mit ICP-OES in wässriger Lösung:



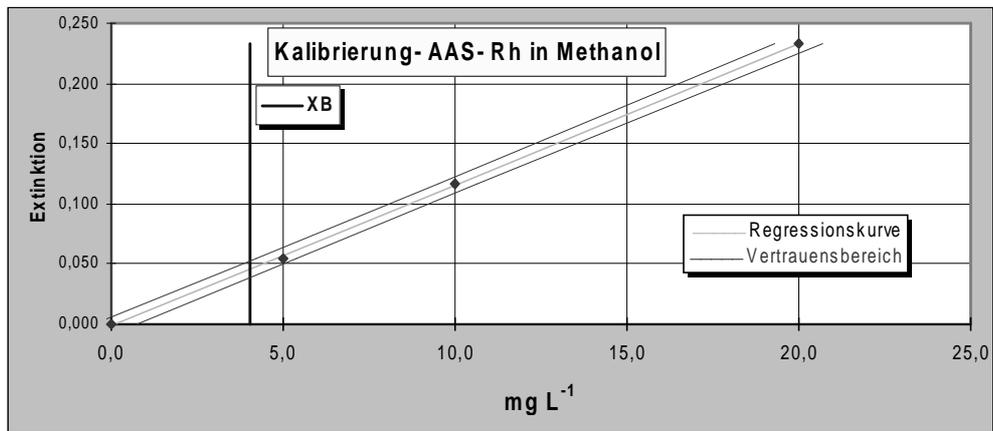
Steigung		b =	1753
Achsenabschnitt		a =	15480
Reststandardabweichung		s(y) =	105
Verfahrensstandardabweichung		s(x0) =	0,0597
Verfahrensvariationskoeffizient	(%)	V(x0) =	1,61 %
Nachweisgrenze (DIN 32465)		XN =	0,505

Bestimmung von Palladium mit Flammen-AAS in Methanol bei $\lambda = 247,6 \text{ nm}$:



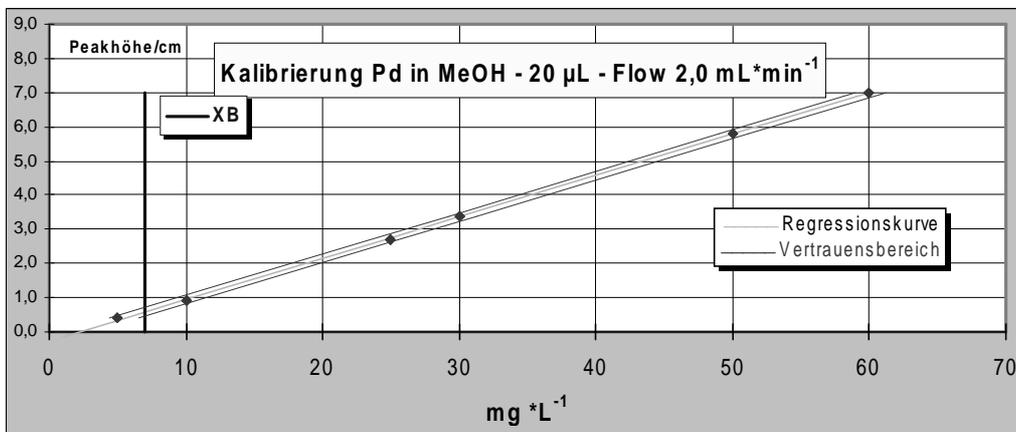
Steigung		b =	0,0355
Achsenabschnitt		a =	0,0039
Reststandardabweichung		s(y) =	0,0057
Verfahrensstandardabweichung		s(x0) =	0,1629
Verfahrensvariationskoeffizient	(%)	V(x0) =	3,26
Nachweisgrenze (DIN 32465)		XN =	0,75
Bestimmungsgrenze (k =3)		XB =	2,54

Bestimmung von Rhodium mit Flammen AAS in Methanol bei $\lambda=343,5$ nm:



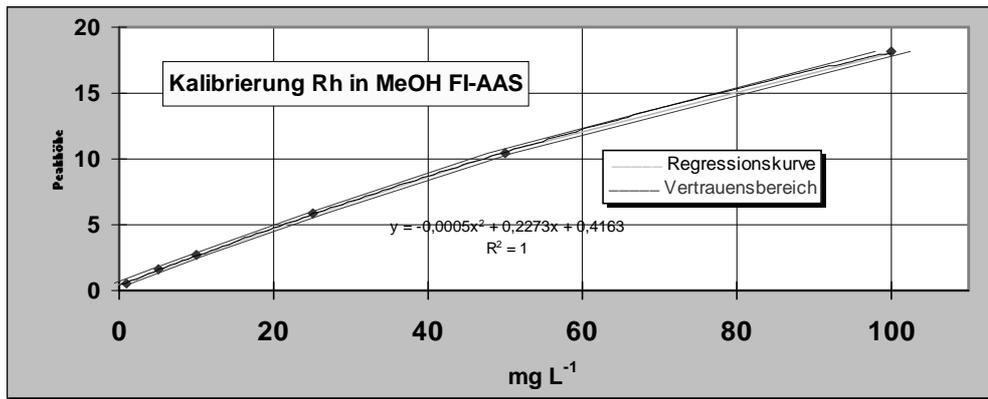
Steigung		b =	0,01171
Achsenabschnitt		a =	-0,0012
Reststandardabweichung		s(y) =	0,00202
Verfahrensstandardabweichung		s(x0) =	0,17264
Verfahrensvariationskoeffizient	(%)	V(x0) =	1,97 %
Nachweisgrenze (DIN 32465)		XN =	1,52
Bestimmungsgrenze (k =2)		XB =	4,05

Bestimmung von Palladium in Methanol mit Fliessinjektion-AAS bei $\lambda= 247,6$ nm:

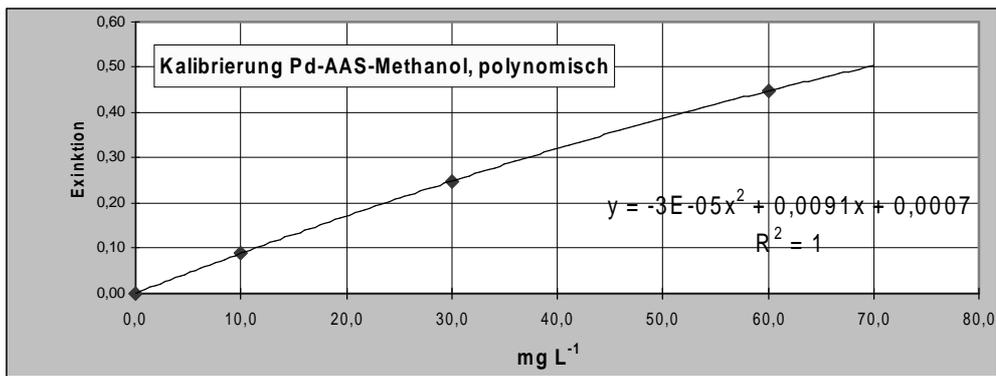


Steigung		b =	0,12106
Achsenabschnitt		a =	-0,26525
Reststandardabweichung		s(y) =	0,05166
Verfahrensstandardabweichung		s(x0) =	0,42669
Verfahrensvariationskoeffizient	(%)	V(x0) =	1,42 %
Nachweisgrenze (DIN 32465)		XN =	1,99
Bestimmungsgrenze (k =3)		XB =	7,00

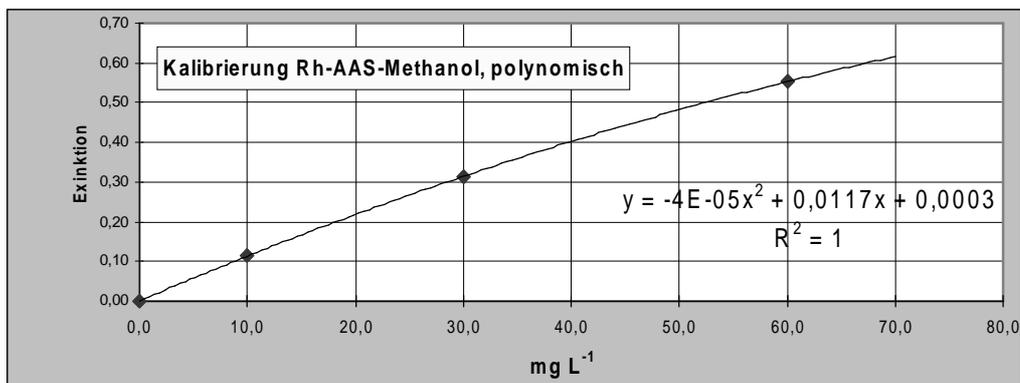
Bestimmung von Rhodium in Methanol mit Fliessinjektion-AAS, polynomische Kalibrierfunktion 2. Ordnung, $\lambda = 343,5 \text{ nm}$:



Bestimmung von Palladium in Methanol mit Flammen AAS, polynomische Kalibrierfunktion 2. Ordnung, $\lambda = 340,5 \text{ nm}$:



Bestimmung von Rhodium in Methanol mit Flammen AAS, polynomische Kalibrierfunktion 2. Ordnung, $\lambda = 343,5 \text{ nm}$:



Anhang A7: HPLC von Dialkyldithiocarbamaten (DTC)

Kapazitätsfaktoren verschiedener Metall-DTC. Eluent Methanol, Trennsäule: *Lichrosphere RP18e* (Merck) mit RP18 Vorsäulenkartusche, Fließrate 1,0 mLmin⁻¹, T = 22 °C.

k'-Werte – Eluent :100 % Methanol							
DTC-Ligand	Rh(III)	Pd(II)	Ni(II)	Co(III)	Cu(II)	Fe(III)	Pb(II)
C2	0,02	0,02	0,20	0,02	0,02	0,02	0,01
iC3	0,20	0,33	0,33	0,31	-	0,02	0,538
C3	-	0,50	0,47	0,55	-	0,74	0,54
iC4	0,96	0,71	0,80	1,35	0,99	-	-
C4	1,11	1,23	0,99	1,36	1,19	1,54	1,21
iC5	2,20	1,46	-	-	-	-	-
C5	2,85	1,74	2,09	4,12	-	3,73	-
C6	8,18	3,51	-	13,27	4,78	12,27	-
C8	46,45	22,89	-	48,64	36,38	-	-

Kapazitätsfaktoren symmetrischer (fett) und unsymmetrischer Pd(II)-DTC geordnet nach ihrer Elutionsreihenfolge. Eluent Methanol, *Lichrosphere RP18e* HPLC-Trennsäule mit RP18-Vorsäulenkartusche, Fließrate 1,0 mLmin⁻¹, T = 22 °C.

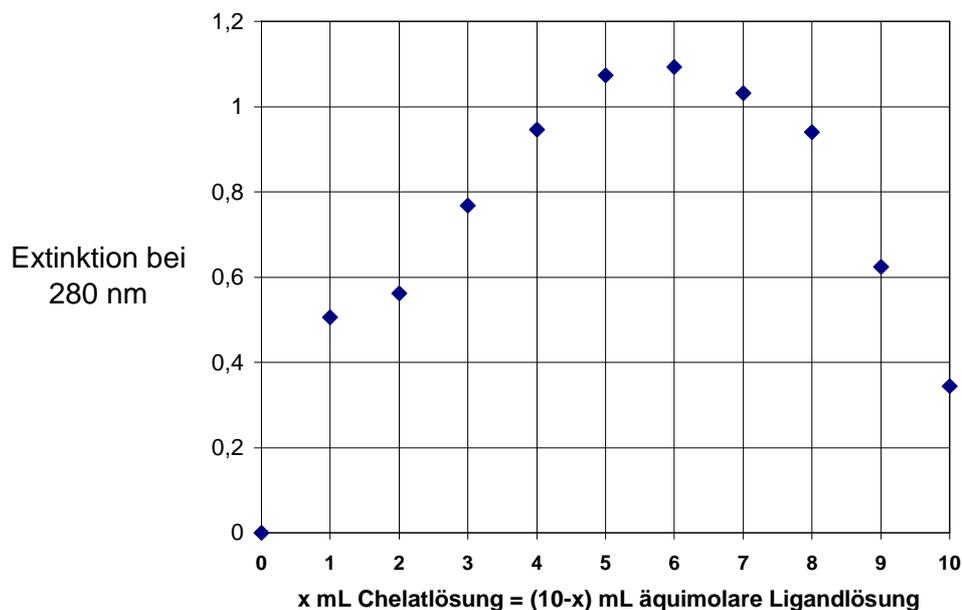
DTC-Liganden	Längste C-Kette	Verzweigungen	L+B	k'
	L	B		
C2/C2	4	0	4	0,24
iC3/iC3	4	2	6	0,29
C3/C3	6	0	6	0,50
iC4/iC4	6	2	8	0,74
C4/C4	8	0	8	1,00
iC4/iC5	7	2	9	1,05
iC4/C5	8	1	9	1,16
iC5/iC5	8	2	10	1,51
iC5/C5	9	1	10	1,63
C5/C5	10	0	10	1,80
C6/C6	12	0	12	3,21
C8/C8	16	0	16	11,50

Kapazitätsfaktoren symmetrischer (fett) und unsymmetrischer Pd(II)-DTC geordnet nach ihrer Elutionsreihenfolge. Eluent Methanol, *Purosphere RP18e* HPLC-Trennsäule mit RP18-Vorsäulenkartusche, Fließrate 1,0 mLmin⁻¹, T = 22 °C.

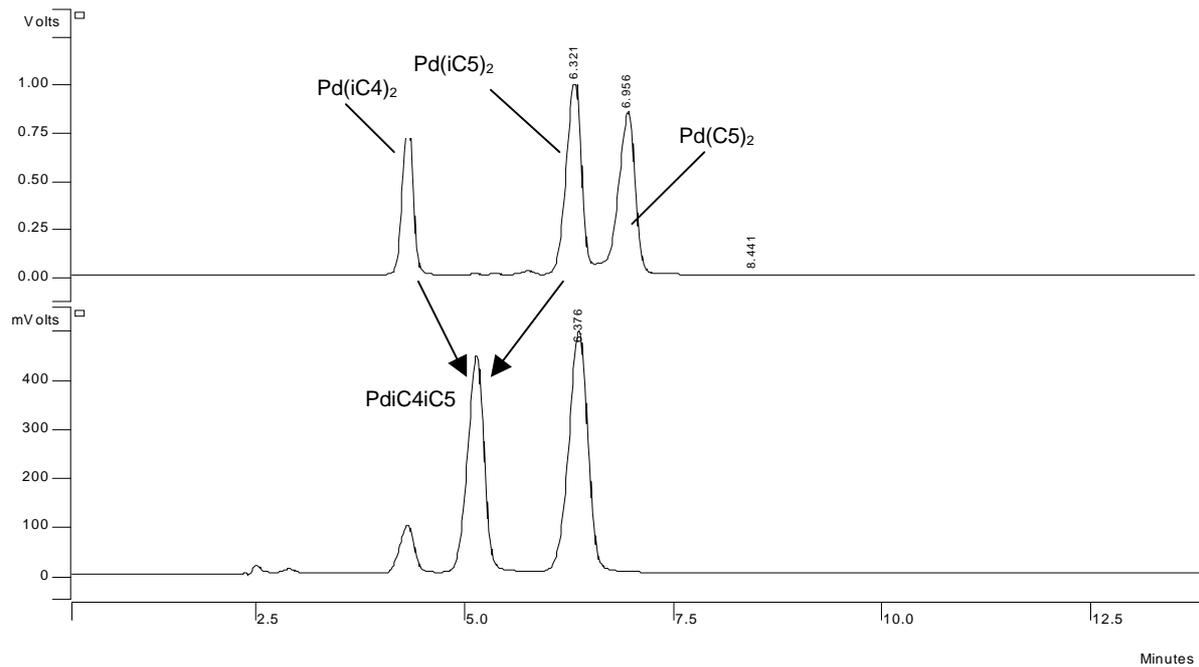
DTC-Ligand	Längste C-Kette	Verzweigungen	L+B	k'
	L	B		
C2/C2	4	0	4	0,16
iC3/iC3	4	2	6	0,20
iC4/iC4	6	2	8	0,58
iC4/iC5	7	2	9	0,87
iC4/C5	8	1	9	0,94
iC5/iC5	8	2	10	1,31
C5/C5	10	0	10	1,52
C6/iC5	9	1	10	2,11
C6/C5	11	0	11	2,26
C6/C6	12	0	12	3,35

Anhang A8: Komplexzusammensetzung nach Job

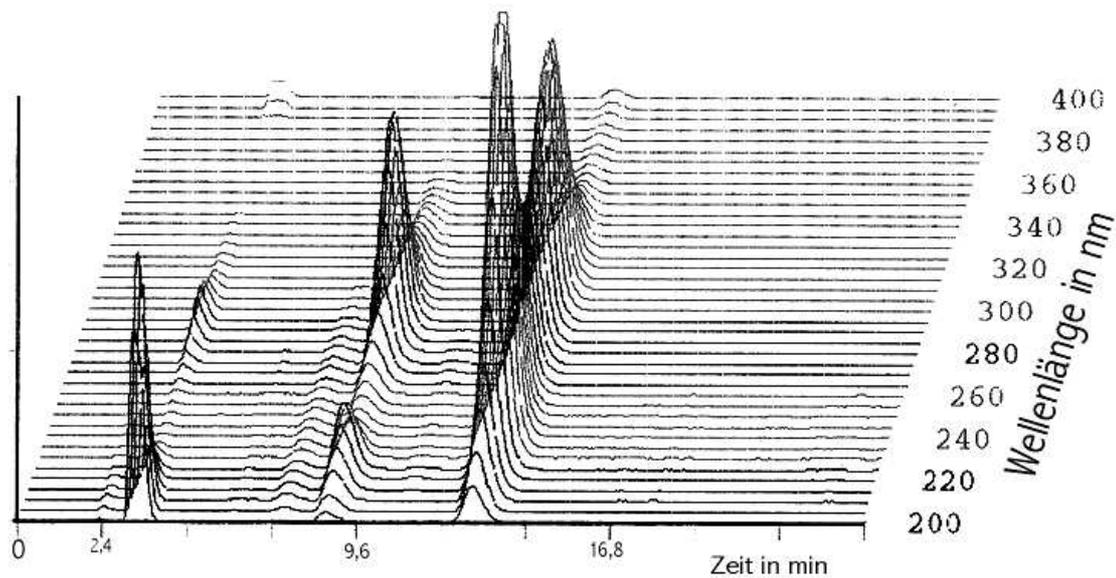
Komplexzusammensetzung des Adduktes aus Pd(DPeDTC)₂ und P(C₄H₉)₃. Extinktionen bei 280 nm (Absorptionsmaximum des Adduktes) der Mischungen verschiedener Volumina äquimolarer Lösungen (c ~ 10⁻⁵ molL⁻¹) von Pd(DPeDTC)₂ und Tributylphosphin in 25 mL Chloroform. Extinktion bei 280 nm gemessen in 1 cm Küvetten.



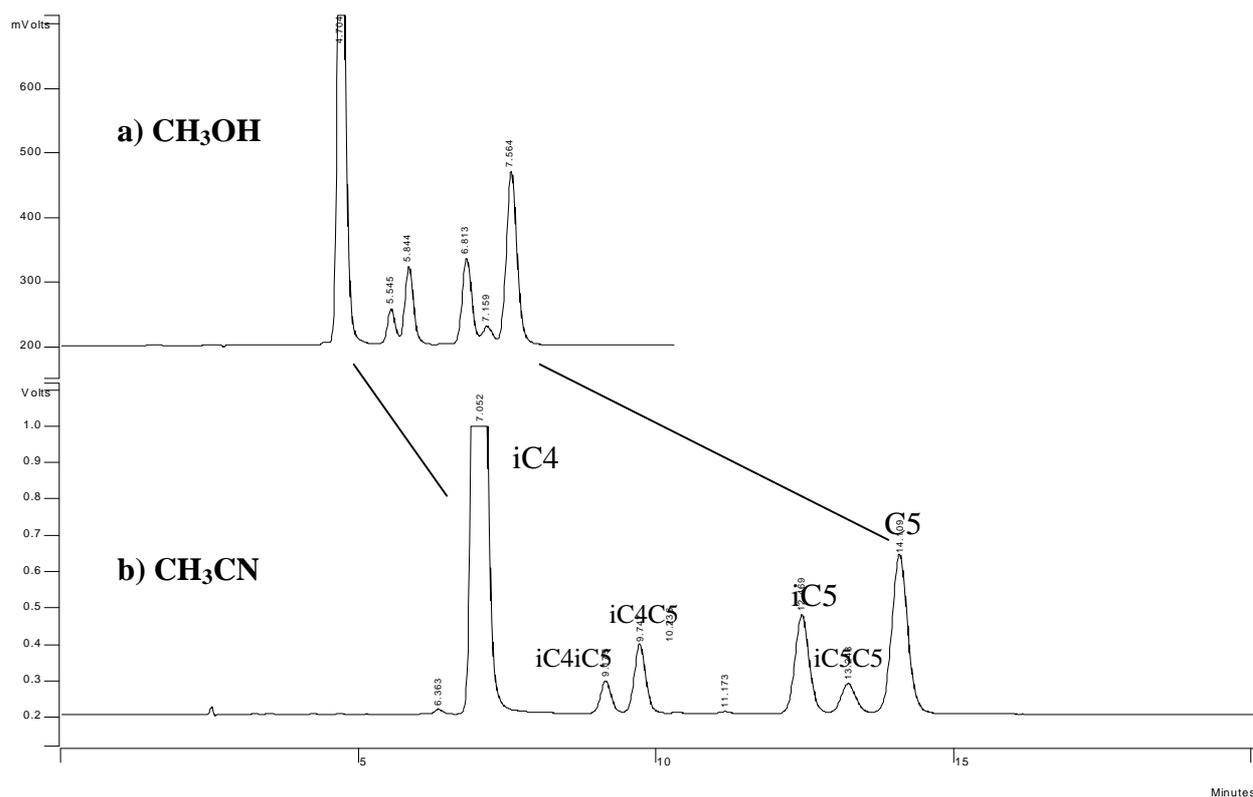
Anhang A9: Chromatogramme



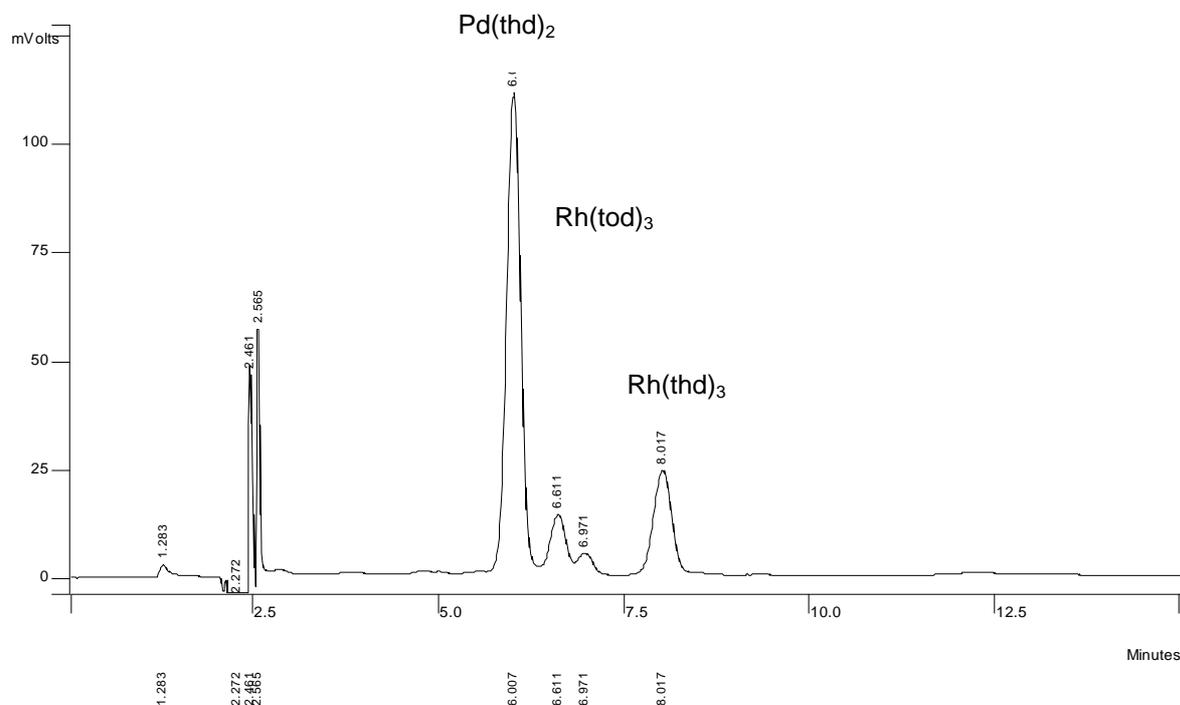
Trennung von $\text{Pd}(\text{DiBDTC})_2$, $\text{Pd}(\text{DiPeDTC})_2$ und $\text{Pd}(\text{DPeDTC})_2$ und der Gemischtligandverbindung $\text{Pd}[(\text{DiBDTC})(\text{DiPeDTC})]$ (unten). Eluent: 100% Acetonitril, $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, Fließrate $1,0\text{ mLmin}^{-1}$, *Purospher-RP18e*-Trennsäule, UV-Detektion bei 300 nm. HPLC System A.



Trennung und Reinheitsprüfung von $\text{Pd}(\text{PeDTC})_2$ und $\text{Rh}(\text{DPeDTC})_3$. Eluent: 100% MeOH, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, Fließrate $1,0\text{ mLmin}^{-1}$, *Lichrosphere-RP18e*-Trennsäule, Spectraphocus Scanning Detektor, HPLC-System B.



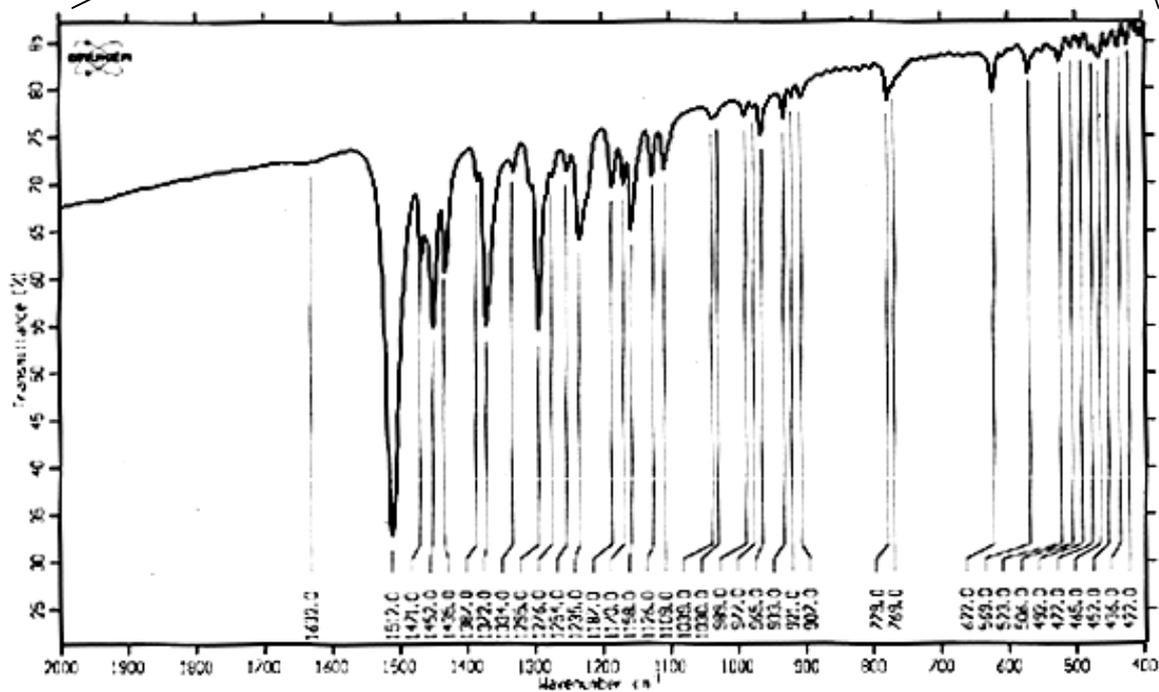
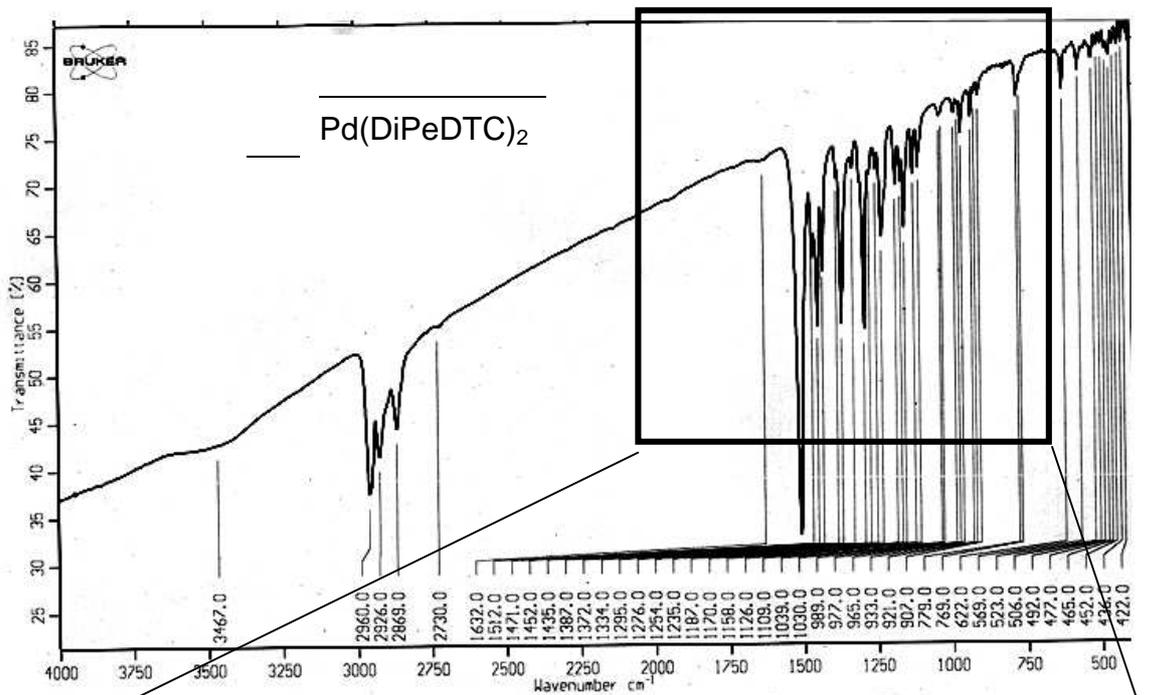
Trennung von Pd(iC4)₂, Pd(iC5)₂, Pd(C5)₂ und Gemischtligand-Pd(II)-DTC mit verschiedenen Eluenten. a) Methanol. b) Acetonitril mit ca. 1% Wasser. *Lichrosphere RP-18e* HPLC-Trennsäule mit Vorsäulenkartusche, Fließrate 1,0 mLmin⁻¹, T = 22 °C, UV-Detektion bei 300 nm.



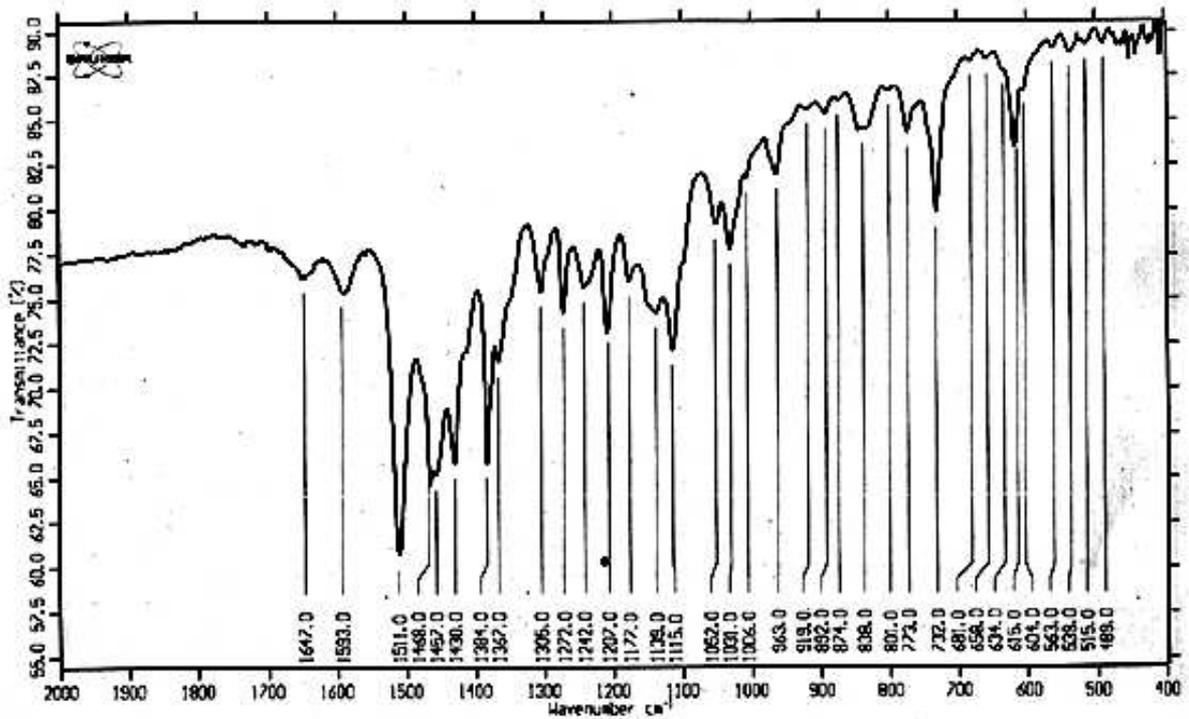
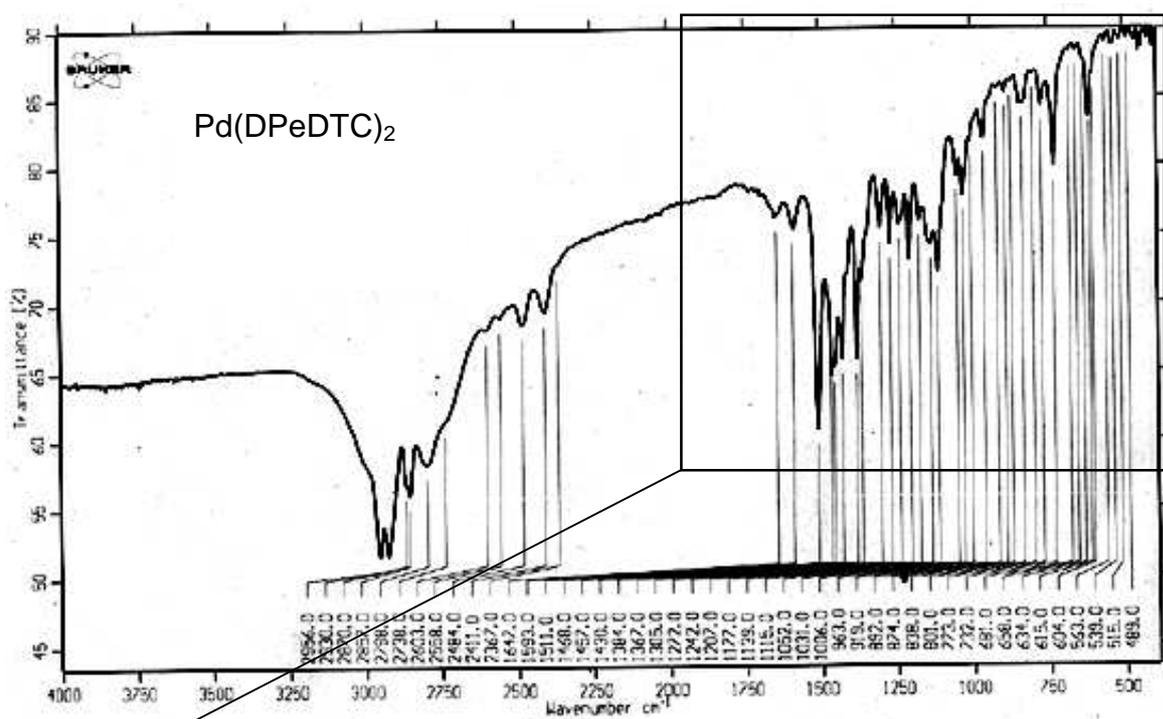
Trennung von Pd(thd)₂, Rh(tod)₃ und Rh(thd)₃: Eluent: 100% MeOH, Fließrate 1,0 mLmin⁻¹, *Supersphere RP18-Trennsäule*, UV-Detektion bei 350 nm, HPLC-System A.

Anhang A10: IR-Spektren neuer Chelate

Palladium(II)-Bis(diisopentyldithiocarbamat)

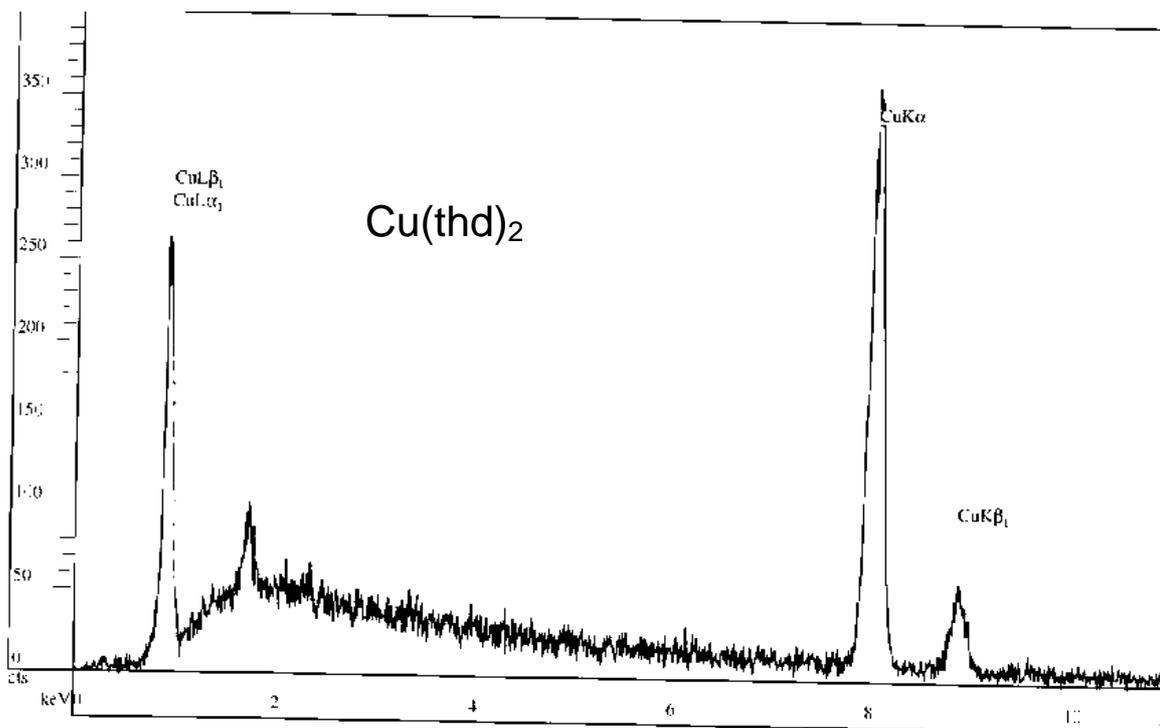
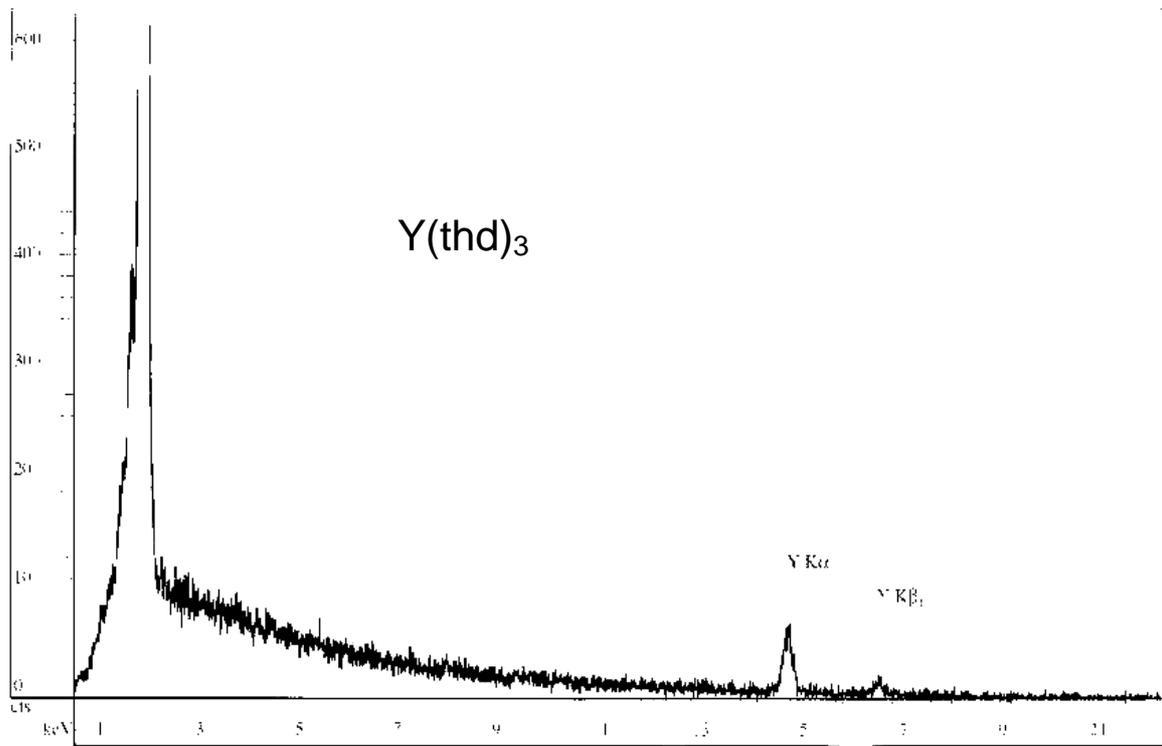


Palladium(II)Bis(dipentylthiocarbamat)



Anhang A 11: Röntgenfluoreszenzanalyse

Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse von Chelatpartikeln aus dem RESS-Prozess:



Danksagung

Bei Herrn Prof. Dr. Bernd W. Wenclawiak bedanke ich mich für die Bereitstellung des sehr interessanten und vielseitigen Themas, seine stete Diskussionsbereitschaft und die ausgezeichnete Betreuung, besonders auch für den sehr freundlichen und persönlichen Umgang.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt dabei Sylvia, Daniela, Sandra, Susanne und Thorsten.

Für die wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen sowie der Unterstützung bei messtechnischen Problemen bedanke ich mich besonders bei Herrn Dr. Dirk Hinz, Herrn Dr. Ansgar Otterbach, Herrn Dr. Torsten Hees und Herrn Dipl.-Chem. Stefan Uttich.

Herrn Dr. René Nagel aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.D. Lutz danke ich für die röntgenografischen Messungen.

Meiner Frau Michaela möchte ich besonders für ihre Geduld und hilfreiche Unterstützung während der Zeit, in der diese Arbeit geschrieben wurde, herzlich danken.

Ein besonderer Dank gilt meinem Vater Ludwig, ohne ihn wäre das Chemiestudium nicht möglich gewesen.