

# **Ungesättigte Dithioetherliganden**

## **Selektive Extraktionsmittel für die Gewinnung von Palladium(II) aus Sekundärrohstoffen**

**Dissertation**

**zur Erlangung des akademischen Grades**

**„doctor rerum naturalium“**

**(Dr. rer. nat.)**

**in der Wissenschaftsdisziplin Anorganische Chemie**

**eingereicht an der**

**Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der Universität Potsdam**

**von**

**Juliane Traeger**

**Potsdam, den 30.10.2012**

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2013/6475/>  
URN <urn:nbn:de:kobv:517-opus-64753>  
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-64753>

*“What if everything around you isn't quite what it seems?  
What if all the world you think you know is an elaborate dream?  
And if you look at your reflection, is that all you want to be?  
What if you could look right through the cracks?  
Would you find yourself... find yourself afraid to see?”*

Auszug aus “Right where it belongs” – Trent Reznor



# Danksagung

Ich danke allen, die mich bei meiner Dissertation unterstützt haben.

Prof. Dr. Hans-Jürgen Holdt danke ich für die Themenstellung und das mir entgegengebrachte Vertrauen, welches mir ermöglichte das Thema weitestgehend selbstständig zu bearbeiten und zu gestalten.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Ernst Cleve von der Hochschule Niederrhein für die Hilfestellung bei der Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten bedanken. Ich danke auch Alexandra Kelling und Prof. Uwe Schilde für die Röntgenkristallstrukturanalysen sowie Dr. Wulfhard Mickler für die voltammetrischen Messungen. Ferner danke ich Dr. Tillmann Klamroth für die theoretischen Berechnungen sowie Dr. Matthias Heydenreich und Angela Krtitschka für die NMR-Messungen. Dr. Christine Fischer vom Leibniz Institut für Katalyse und Dr. Ines Starke danke ich für die MS-Messungen. Des Weiteren geht mein Dank an Sylvia Pirok vom Max Planck Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Sigrid Imme von der Technischen Universität Berlin und Brigitte Hannemann für die Elementaranalysen. Besonders danken möchte ich auch Gregor Neusser von der Universität Ulm für die Messungen am REM. Dr. Sophie Häbel und Dr. Jörg Fettke danke ich für die Einweisung am MALDI-TOF-MS.

Der ReMetall Drochow GmbH danke ich für die Bereitstellung der Laugungslösung sowie die Finanzierung von Chemikalien und Cognis für das zur Verfügung gestellte Aloxime®840. Weiterhin gilt mein Dank der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" und dem BMBF für die finanzielle Unterstützung. Ich danke dem Koordinationsbüro für Chancengleichheit und dem Dekanat der Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät für die Gewährung der Brückenstipendien. Den Mitarbeitern von Perkin Elmer danke ich für die kostenlose Bereitstellung des oneFast-Systems und die Einladung zur Seminarreihe *Anorganica* 2011, bei der ich in Form eines Vortrags über meine Erfahrungen berichten konnte.

Ausdrücklich danken möchte ich Steve für wertvolle Anregungen und die klaglose Bereitstellung von zahlreichen Publikationen. Dr. Heinz Bukowsky danke ich für Hinweise bezüglich der Durchführung von Extraktionsexperimenten, insbesondere zu Beginn meiner Promotion. Ein herzliches Dankeschön gilt Simone für die vielen Diskussionen sowie das gemeinsame „Herumschrauben“ und Bewältigen der Gerätemacken am ICP OES und ICP-MS. Ferner danke ich Jana, Anja und Susanne für die Unterstützung im Labor sowie Thomas, Stephan und Holger, die stets ein offenes Ohr für meine Fragen hatten, für zahlreiche nützliche Hinweise.

Besonderen Dank schulde ich André und meiner Mutter für die Unterstützung.

# Vorwort

Die vorliegende Dissertationsschrift wird als kumulative Arbeit eingereicht. Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht. Während die Fachartikel im englischsprachigen Original dargestellt sind, wurde die restliche Arbeit in deutscher Sprache verfasst.

In Kapitel 1 werden die Grundlagen zum Verständnis der Arbeit, der aktuelle Stand der Literatur und die Zielstellung dargelegt. Das Kapitel 2 umfasst vier Fachartikel in jeweils einem Unterkapitel.

Während die Fachartikel aus Kapitel 2.1-2.3 bereits publiziert sind, beinhaltet Kapitel 2.4 ein eingereichtes Manuskript, das sich zum Zeitpunkt des Verfassens der Arbeit in der Begutachtung befindet. Die Publikationen bauen, wie im Folgenden dargestellt, aufeinander auf. In Kapitel 2.1 werden grundsätzliche Zusammenhänge zwischen bestimmten Strukturelementen und den Eigenschaften von neuen 1,2-Dithioetherliganden sowie ihrer Palladium(II)-Komplexe aufgedeckt. Damit werden die Grundlagen für alle weiterführenden Untersuchungen gelegt. Zum einen konnte unter Berücksichtigung von Kriterien, die für eine industrielle Anwendung erforderlich sind, bereits die Auswahl eines Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittels erfolgen. Darauf aufbauend wurde dann in Kapitel 2.2 ein praxisnahes Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem entwickelt und getestet. Zum anderen halfen die in Kapitel 2.1 gewonnenen Erkenntnisse auch bei der Interpretation der Ergebnisse der parallel laufenden, in Kapitel 2.4 beschriebenen, Fest-Flüssig-Extraktionsuntersuchungen mit neuen Festphasenextraktionsmitteln. Weiterhin dienten die in Kapitel 2.1 ermittelten Kristallstrukturen der 1,2-Dithioetherliganden und ihrer Palladiumdichlorid-Komplexe als Bezug für die Diskussion der Koordinationskomplexbildung eines Thioethersulfoxidliganden mit Palladium(II) in Kapitel 2.3. In Kapitel 2.2 ist gezeigt, dass dieser Thioethersulfoxidligand als Nebenbestandteil der organischen Phase auftritt und wie er das Extraktionsverhalten beeinflusst.

Die Resultate aus den Veröffentlichungen werden anschließend in Kapitel 3 nochmals diskutiert und in den Gesamtzusammenhang eingeordnet. Kapitel 4 enthält eine übergreifende Zusammenfassung, die u.a. eine Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Kapitel 2.2 und Kapitel 2.4 beinhaltet. Im Anhang werden ergänzende Daten und Methoden aufgeführt. Weiterhin sind das Titelbild zur Publikation im *European Journal of Inorganic Chemistry* (Kapitel 2.1) und ein in den *Perkin Elmer e-news* erschienener Anwenderbericht dargestellt.

Aufgrund der geforderten nochmaligen Diskussion der Ergebnisse der Fachartikel ergeben sich teilweise inhaltliche Doppelungen zwischen den Kapiteln 2 und 3. In der elektronischen Version sind Verweise auf Kapitel sowie auf Abbildungen und Tabellen in den Publikationen in Form von Hyperlinks verknüpft.

Das Literatur-, das Abkürzungsverzeichnis sowie das Verzeichnis der chemischen, physikalischen und mathematischen Größen beziehen sich nur auf die Kapitel 1, 3 und 4 und

nicht auf die Fachartikel. Teile des Anhangs (A1 und A2) bestehen aus der originalen „supporting information“ von Kapitel 2.1 und 2.3 und sind deshalb in englischer Sprache wiedergegeben.

# Publikationsverzeichnis

## Artikel in Fachzeitschriften:

- J. Traeger, T. Klamroth, A. Kelling, S. Lubahn, E. Cleve, W. Mickler, M. Heydenreich, H. Müller, H.-J. Holdt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 2341-2351.
- J. Traeger, J. König, A. Städtke, H.-J. Holdt, *Hydrometallurgy* **2012**, 127-128, 30-38.
- J. Traeger, A. Kelling, U. Schilde, Prof. H.-J. Holdt, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2012**, C68, m238-m241.
- J. Traeger, J. König, H.-J. Holdt, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, eingereicht, M12-32.

## Vorträge auf Konferenzen und Seminarreihen:

- J. Traeger, Jede Minute zählt - Erhöhung der Produktivität an einem bestehendem Optima ICP OES. *Anorganica* **2011**, in: Leipzig, Deutschland; Berlin, Deutschland; Hamburg, Deutschland; Düsseldorf, Deutschland; Frankfurt, Deutschland; Wien, Österreich; München, Deutschland; Egerkingen, Schweiz; Karlsruhe, Deutschland.
- J. Traeger, Rückgewinnung von Palladium - Entwicklung eines neuen, hoch-selektiven Extraktionssystems. *Tag der Chemie* **2012**, in Berlin, Deutschland.



#### Poster auf Konferenzen:

- J. Traeger, S. Lubahn, H. Müller, H. Bukowsky, H.-J. Holdt, Extraction of palladium(II) using unsaturated mono- and oligo(dithioethers). *International Solvent Extraction Conference 2008*, in Tucson (Arizona), USA
- J. Traeger, S. Lubahn, A. Kelling, H.-J. Holdt, Complexation of palladium(II) with unsaturated dithioethers. *INORG 2009*, in Bloemfontein, Südafrika.
- J. Traeger, J. König, S. Lubahn, H.-J. Holdt, Selective extraction of palladium with solvent-impregnated resins. *EuCheMS 2010*, in Nürnberg, Deutschland.
- J. Traeger, J. König, A. Kelling, H.-J. Holdt, Design of a new highly selective solvent extraction system for the recovery of palladium(II). *Tag der Chemie 2012*, in Berlin, Deutschland.

#### Sonstiges:

- J. Traeger, Kapitel A1-A5 des Abschlussberichts: Selektive Abtrennung von Pd, Pt und Rh aus sauren Lösungen. *AIF, 2010*, Förderkennzeichen: KF 0025102UL6.
- J. Traeger, Ergebnisbericht: Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Extraktion von Palladium aus gebrauchten Katalysatoren. Programm Innovationsgutschein vom MWE des Landes Brandenburg, **2010**, Förderkennzeichen: 80142643.
- J. Traeger, Every Minute Counts - Increased Productivity on Optima ICP-OES with oneFAST. *Perkin Elmer e-news, 2011*.
- J. Traeger, H.-J. Holdt, **2012**, Monomeric and oligomeric unsaturated vicinal dithioethers and their use for selective Palladium(II) separation from secondary raw materials. *Internationale PCT-Anmeldung, PCT/EP2012/066357*.

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	i
Vorwort .....	ii
Publikationsverzeichnis .....	iv
1 Einleitung .....	1
1.1 Theoretische Grundlagen .....	1
1.1.1 Bedeutung und Grundlagen der Extraktion .....	1
1.1.2 Chemie der Platingruppenmetalle .....	5
1.1.3 Stand der Technik und der Forschung bei der Extraktion von Palladium.....	7
1.2 Motivation und Zielstellung.....	11
1.3 Übersicht des eigenen Anteils an den Fachartikeln .....	15
2 Publikationen .....	17
2.1 Komplexierung von Palladium(II) mit ungesättigten Dithioethern .....	17
2.2 Entwicklung eines Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems .....	30
2.3 Komplexierung von Palladium(II) mit einem Thioether-Sulfoxid .....	40
2.4 Fest-Flüssig-Extraktion mit imprägnierten Adsorberpolymeren.....	45
3 Diskussion .....	70
3.1 Einordnung der synthetisierten Verbindungen.....	70
3.2 Entwicklung des potentiellen Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittels.....	72
3.3 Entwicklung eines Palladium(II)-selektiven Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems mit 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzen .....	80
3.4 Beeinflussung der Flüssig-Flüssig-Extraktion durch das Thioethersulfoxid 1-(2- Methoxyethylsulfinyl)-2-(2-methoxyethylthio)benzen und sein Palladiumdichlorid- Komplex .....	86
3.5 Fest-Flüssig-Extraktion mit 1,2-Dithioether-haltigen SIRs.....	91
4 Zusammenfassung .....	98
Literaturverzeichnis.....	102
Abkürzungsverzeichnis.....	108
Verzeichnis der chemischen, physikalischen und mathematischen Größen.....	111
Anhang.....	113
A Zusätzliche Daten und Methoden .....	113

A1	Zusätzliche Daten zu Kapitel 2.1 .....	113
A2	Zusätzliche Daten zu Kapitel 2.3 .....	125
A3	Zusätzliche Methoden zu Kapitel 2.4 .....	133
A4	Nachweis- und Bestimmungsgrenzen am ICP OES .....	138
B	Titelbild und grafische Zusammenfassungen.....	139
C	Erfahrungsbericht für die Perkin Elmer e-news .....	143
	Selbständigkeitserklärung .....	145



# 1 Einleitung

## 1.1 Theoretische Grundlagen

### 1.1.1 Bedeutung und Grundlagen der Extraktion

Als chemische Extraktion bezeichnet man ein Verfahren, bei dem bestimmte Bestandteile mit Hilfe eines Extraktionsmittels und unter Ablauf einer Reaktion aus einem Substanzgemisch separiert werden. In der modernen Hydrometallurgie werden insbesondere die Flüssig-Flüssig- sowie die Fest-Flüssig-Extraktionen zur Trennung und selektiven Gewinnung von Metallen verwendet. Im Vergleich zu klassischen Fällungsprozessen sind Extraktionsverfahren selektiver, schneller, umweltschonender und effizienter.<sup>[1,2]</sup>

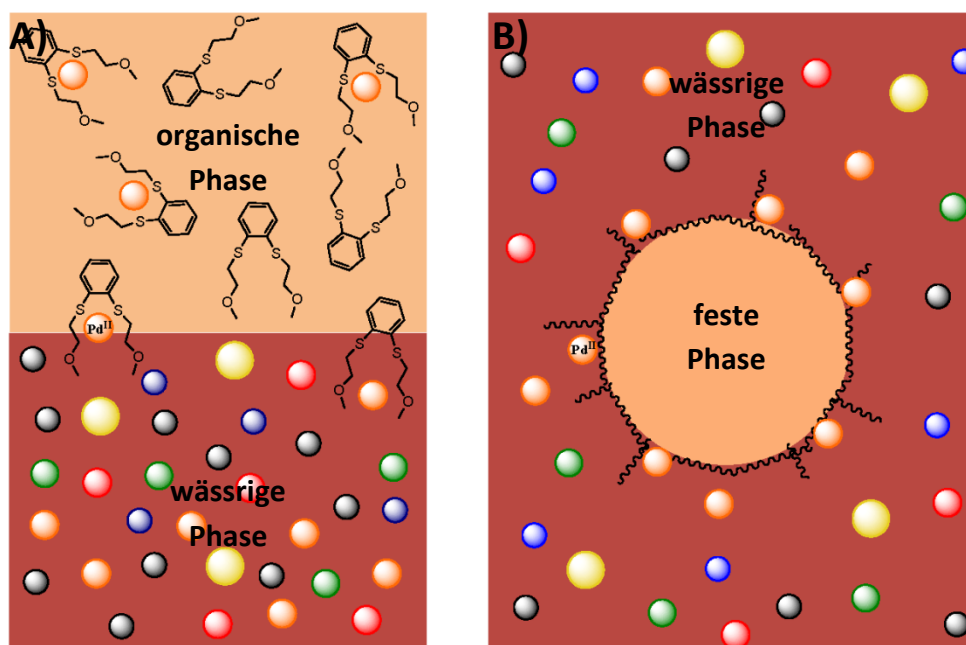


Abb. 1. A) Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Flüssig-Flüssig-Extraktion anhand eines Beispiels.  $Pd(II)$  wird mit Hilfe eines in der organischen Phase gelösten Liganden selektiv aus der wässrigen Phase, welche noch zahlreiche andere Metalle enthält, in die organische Phase überführt. B) Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der Fest-Flüssig-Extraktion anhand eines Beispiels.  $Pd(II)$  wird mit Hilfe eines auf eine feste Phase aufgebrachten Liganden selektiv aus der wässrigen Phase, welche noch zahlreiche andere Metalle enthält, extrahiert und an die feste Phase gebunden.

Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion (Abb. 1 A) nutzt man die unterschiedlichen Löslichkeiten von chemischen Spezies in einem Zweiphasensystem aus. In der Regel wird dabei das gewünschte Metall aus einer wässrigen Phase (der sogenannten Speiselösung) unter Ausbildung einer hydrophoben Spezies (z.B. Metallkomplex oder Ionenpaar) in eine organische Phase, welche

ein spezifisches Extraktionsmittel enthält, überführt. Watarai beschreibt die treibende Kraft eines Extraktionsvorgangs als Gradienten des chemischen Potentials von Spezies zwischen den beiden Phasen.<sup>[3]</sup> Durch intensives Mischen wird eine temporäre Emulsion gebildet, in welcher infolge der großen Oberfläche ein Massentransfer zwischen den Phasen stattfindet. In Abhängigkeit des kinetischen Regimes und der Löslichkeiten der beteiligten Spezies findet die zu Grunde liegende chemische Reaktion direkt in einer der beiden Phasen und/oder an der Phasengrenzfläche statt.<sup>[4]</sup> Auf die eigentliche Extraktion erfolgt in vielen Fällen die sog. Reextraktion, bei der die organische Phase regeneriert und das Metall mit Hilfe eines in einer neuen wässrigen Phase gelösten Reextraktionsmittels in diese „rück“überführt wird. Nachdem das Prinzip der Flüssig-Flüssig-Extraktion schon lange in der analytischen Chemie genutzt worden war, erfolgte im Jahr 1942 die erste großtechnische Anwendung als eine Folge des „Manhattan“-Projektes: die Gewinnung von sehr reinem Uranyl nitrat durch die Extraktion mit Ether.<sup>[5]</sup> Seitdem wurde eine Vielzahl an neuen Extraktionsmitteln entwickelt und erforscht sowie technische Neuerungen wie der Mixer-Settler eingeführt. Mittlerweile hat sich der Einsatz der Flüssig-Flüssig-Extraktion als Schlüsseltechnik bei zahlreichen anderen Separationsprozessen, u.a. bei der Raffination von Buntmetallen und Platingruppenmetallen (PGM), etabliert.<sup>[6]</sup> So wendet *Anglo American Platinum*, der weltweit größte PGM-Produzent,<sup>[7]</sup> hauptsächlich Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesse an.<sup>[2]</sup>

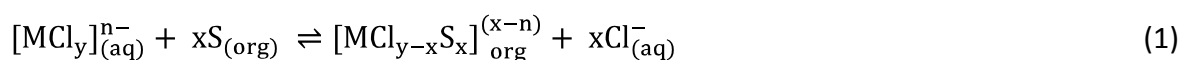
In der Fest-Flüssig-Extraktion (Abb. 1 B) wandert das Metall von der wässrigen Phase in eine Festphase. Das generelle Wirkungsprinzip ist dem der Flüssig-Flüssig-Extraktion analog, wobei die feste Phase die Stelle der organischen Phase einnimmt. Während die Fest-Flüssig-Extraktion in der Wasseraufbereitung<sup>[8]</sup> eine große Rolle spielt, ist sie in kommerziellen, hydrometallurgischen Prozessen noch nicht so weit verbreitet. Allerdings wird sie bei der Raffination von Uran, Gold, Rhodium und Kupfer teilweise in Ergänzung zur Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzt.<sup>[1,9]</sup> Beim PGM-Raffinationsprozess von *Impala* erfolgt die Gewinnung von Gold und von Palladium sogar ausschließlich mittels Fest-Flüssig-Extraktion.<sup>[2]</sup> Trotzdem ist diese Art der Extraktion nicht zwangsläufig als die bessere Methode anzusehen. So beschrieb Grant bereits 1990, dass man bei der Gewinnung von PGM in einigen Fällen davon abgekommen ist feste Ionenaustauscherharze zu nutzen und stattdessen zu flüssigen Ionenaustauschern übergegangen ist, da diese eine bessere Selektivität und höhere Effizienz bieten.<sup>[10]</sup>

Generell wird die Fest-Flüssig-Extraktion eher bei niedrig konzentrierten und die Flüssig-Flüssig-Extraktion bei sehr hoch konzentrierten Metalllösungen eingesetzt. Wenn die wässrige Phase sehr verdünnt ist, muss bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion das Volumen der organischen Phase relativ hoch gewählt werden, was als nachteilig angesehen wird. Im Gegenzug müssen bei relativ konzentrierten Speiselösungen meist sehr große Mengen an Festphasenmaterial eingesetzt werden, dessen Kapazität oftmals gering ist.<sup>[11,12]</sup> Da in der Fest-Flüssig-Extraktion keine entzündlichen organischen Lösemittel zum Einsatz kommen, die durch Verdampfen in die Umwelt freigesetzt werden können, und die Prozesse zudem in geschlossenen Apparaturen (Säulen) ablaufen, so dass die Freisetzung von allergenen Metallspezies minimiert wird, erscheint diese Technik zunächst umweltfreundlicher.

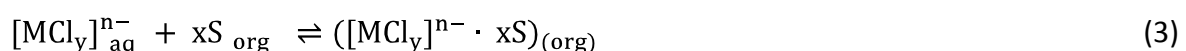
Allerdings wird dabei durch die höhere Verdünnung der Prozessströme und die abschließend notwendige Aufkonzentrierung mittels Verdampfen enorm viel Energie verbraucht.<sup>[2]</sup> Überdies sind die Festphasenmaterialien meist relativ teuer, was die Betriebskosten zusätzlich erhöht. Ein Nachteil der Flüssig-Flüssig-Extraktion ist wiederum die mögliche Bildung von stabilen Emulsionen, welche die Phasentrennung erschweren, und der stetige Verlust des Extraktionsmittels durch Mitführung von organischen Bestandteilen in der wässrigen Phase.<sup>[2]</sup> Beide Extraktionsverfahren bieten somit eine Reihe von Vor- und Nachteilen und welches das optimalere ist, muss im konkreten Fall ermittelt werden.

Heutzutage bildet die Extraktionschemie ein eigenes Fachgebiet, das die Expertise von Grundlagen- und Koordinationschemikern mit der von physikalischen Chemikern und Verfahrenstechnikern aber auch Analytikern vereint. Es herrscht weiterhin ein großer Bedarf an der Entwicklung von neuen Extraktionsmitteln mit verbesserten Eigenschaften, wie hoher Selektivität, chemischer Robustheit und schneller Kinetik. So werden jedes Jahr mehr als 1000 Studien über neue Extraktionsmittel veröffentlicht.<sup>[12]</sup> Grundlage für die Entwicklung von Extraktionsstrategien und –prozessen sowie neuen Extraktionsmitteln ist das Verständnis der Extraktionsmechanismen und der vorliegenden Spezies.

In der Flüssig-Flüssig-Extraktion von Metallen spielen im Wesentlichen zwei Arten von Mechanismen eine Rolle – der koordinierende inner-sphere- (Innensphären-) und der ionische outer-sphere- (Außensphären-) Mechanismus. Beim inner-sphere-Mechanismus (Gleichung 1) agiert das Extraktionsmittel (S) als Nukleophil und knüpft unter Austausch eines anderen Liganden, beispielsweise  $\text{Cl}^-$ , eine neue Bindung zum Metallzentrum (M). Im Vergleich zu Ionenpaarbildungen laufen solche Reaktionen zuweilen relativ langsam ab, insbesondere dann, wenn die zu extrahierenden Metalle als inerte Komplexe vorliegen.<sup>[13,14]</sup> Andererseits sind koordinierende Extraktionsmittel oftmals besonders selektiv für bestimmte Metalle.



Wird die Extraktion des Metalls durch ionische oder Ionen-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen, spricht man vom outer-sphere-Mechanismus. Es erfolgt entweder die Bildung eines Ionenpaares oder eine Solvatisierung der äußeren Sphäre des Metallkomplexes. Protonierte basische Extraktionsmittel bilden unter Abgabe ihres Gegenions  $\text{X}^-$  mit negativ geladenen Metallkomplexen Ionenpaare (Gleichung 2). Die Lage des Extraktionsgleichgewichts wird von der Basizität des Extraktionsmittels bestimmt. Solvatisierende Extraktionsmittel sind schwach basisch und können nur als schwache Nukleophile wirksam werden. Das dargestellte Reaktionsgleichgewicht liegt daher eher auf der linken Seite (Gleichung 3).<sup>[13,14]</sup>



In beiden Fällen wird die innere Koordinationssphäre des vorliegenden Metallkomplexes nicht verändert. Zuweilen wird die Solvatisierung aber auch als eigenständiger Mechanismus eingeordnet.<sup>[15]</sup> Die Wirksamkeit einer Extraktion mittels outer-sphere-Mechanismus, dessen Selektivität für einzelne Metalle sehr limitiert ist, hängt in hohem Maße von der Größe und der Ladung der ionischen Metallkomplexe ab. Je geringer die Ladungsdichte der Metallkomplexe ist, desto besser werden sie extrahiert. Durch geschicktes Wählen der Bedingungen in der wässrigen Phase und somit der metallischen Spezies gelingt die Trennung von Metallgemischen.

Die Fest-Flüssig-Extraktion wird oftmals mit der Verwendung von Ionenaustauscherharzen assoziiert. Im einfachsten Fall findet ein Ionenaustausch, analog wie in Gleichung 2 beschrieben, statt. Ein hochmolekulares, wasserunlösliches Trägermaterial enthält auf seiner Oberfläche stark basische (bzw. saure) Ankergruppen. An diese sind die entsprechenden Gegenionen locker gebunden und können gegen ionische Metallspezies ausgetauscht werden.<sup>[1,16]</sup> Bei koordinierenden bzw. chelatisierenden Ionenaustauscherharzen handelt es sich um Polymere mit kovalent gebundenen Seitenketten, die funktionelle Gruppen mit Schwefel-, Stickstoff- oder Sauerstoff-Donoratomen enthalten. In Abhängigkeit von der Säurestärke der wässrigen Phase können inner- oder outer-sphere-Mechanismen auftreten. Diese Materialien sind selektiver als herkömmliche Ionenaustauscher.<sup>[16–18]</sup> Allerdings ist ihre Herstellung relativ teuer und es sind nur wenige selektive Ionenaustauscher kommerziell erhältlich.<sup>[12,16]</sup>

Flüssig-imprägnierte Adsorberpolymere (SIRs) sind Materialien für die Fest-Flüssig-Extraktion, bei denen flüssige Liganden auf polymeren Trägermaterialien sorbiert sind. Auf diese Weise können Extraktionsmittel, die in der Flüssig-Flüssigextraktion eingesetzt werden, mit den Vorteilen, die die Handhabung von Festphasenmaterialien bietet, kombiniert werden. Die imprägnierten Liganden bedingen die Selektivität des SIRs und das Trägermaterial sorgt für eine große Oberfläche und mechanische Stabilität.<sup>[19]</sup> Man nutzt für die Herstellung der flüssig-imprägnierten Adsorberharze dieselben Polymermaterialien wie bei Ionenaustauscherharzen. Seit den 1970er Jahren wird die Anwendung von SIRs für hydrometallurgische Zwecke und auch für die Aufbereitung von Abwässern aus hydrometallurgischen Prozessen untersucht. Die Herstellung solcher Materialien ist relativ simpel, was den Zeit- und Kostenaufwand niedrig hält.<sup>[12,16]</sup> Auf diese Weise können schnell Erkenntnisse über Extraktionseigenschaften gewonnen werden, die sich auch auf Festphasenmaterialien mit kovalent gebundenen Liganden übertragen lassen.



### 1.1.2 Chemie der Platingruppenmetalle

Die sechs Platingruppenmetalle Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin haben aufgrund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften - wie hohe katalytische Aktivität sowie herausragende Temperatur-, Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit - industriell insbesondere im Bereich der Katalyse und Elektrotechnologie eine große Bedeutung erlangt.<sup>[1,20,21]</sup> Da ihre natürlichen Vorkommen, hauptsächlich Kupfer-Nickel-Sulfidzerlagerstätten, mit wenigen Gramm pro Tonne nur sehr geringe PGM-Gehalte aufweisen,<sup>[22]</sup> besitzen diese Edelmetalle eine enorme wirtschaftliche Relevanz. Sie kommen zudem nicht einzeln, sondern in Mischungen vor, was die Trennung der einzelnen Metalle voneinander aufgrund ihrer ähnlichen Eigenschaften aufwändig, komplex und kostspielig macht. Das Recycling aus sekundären Rohstoffquellen gewinnt daher zunehmend an Bedeutung.<sup>[7]</sup> Bei der PGM-Gewinnung aus primären Quellen stehen physikalische und pyrometallurgische Anreicherungsstufen an erster Stelle des Aufarbeitungsprozesses.<sup>[22]</sup> Hingegen kann bei sekundären Quellen, welche höhere PGM-Gehalte aufweisen, darauf verzichtet werden und nach dem Auflösen bzw. Auslaugen der PGM gleich zu deren Separation voneinander mittels Extraktion übergegangen werden. Autoabgaskatalysatoren bilden aktuell die Hauptabsatzquelle für Palladium, Platin und Rhodium.<sup>[7]</sup> Weil diese Metalle sehr inert sind und ein hohes Standardredoxpotential aufweisen, bedarf es eines stark oxidierenden, sauren und chloridhaltigen Mediums, wie beispielsweise Königswasser, um sie aus gebrauchten Autoabgaskatalysatoren wieder in Lösung zu bringen. Sie liegen dann als anionische Chlorokomplexe vor.<sup>[23]</sup>

Generell nehmen die verschiedenen Chlorokomplexe in der Prozesschemie von PGM eine zentrale Rolle ein, da chloridhaltige Lösungen als einzig effektive Medien gelten um diese Metalle in großtechnischem Maßstab zu lösen. Ein weiteres Charakteristikum der PGM ist, dass sie teilweise in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen können. Die Stabilität der höheren Oxidationsstufen nimmt dabei allerdings innerhalb einer Periode mit steigender Ordnungszahl ab und mit steigender Periodennummer zu.<sup>[1]</sup> Durch gezielte Einstellung des Chloridgehaltes, der Säurestärke und der Redoxbedingungen liegen die gewünschten Spezies vor, deren unterschiedliche Eigenschaften man sich in den PGM-Trennungsgängen zunutze macht.<sup>[14]</sup> In Tabelle 1 sind die Chlorokomplexe von Palladium, Platin und Rhodium mit der größten technischen Relevanz aufgeführt. Zwar neigen bei niedrigen Chloridkonzentrationen all diese Komplexe zur Solvolyse, aber nur trivalente PGM bilden bevorzugt Aqua-Chloro-Komplexe aus.<sup>[10]</sup> Deshalb spielen die Aqua-Chloro-Komplexe außer im Fall von Rhodium(III) bei Salzsäurekonzentration größer 1 M keine nennenswerte Rolle mehr.<sup>[24]</sup>

Im Gegensatz zu den „base metals“ (Grundmetalle) wie Cobalt oder Nickel bilden die zu den schweren Übergangsmetallen gehörenden PGM generell keine einfachen (aquatisierten) Kationen sondern Koordinationskomplexe. Dabei werden die thermodynamisch stabilsten Komplexe mit weichen Liganden gebildet. Da die großen 4d- und 5d- Orbitale eine höhere Orbitalüberlappung ermöglichen als 3d-Orbitale sind die Nukleophile, wie z.B. Chloridionen

oder Thioether, in den PGM-Komplexen besonders stark gebunden. Daraus resultiert eine gewisse Reaktionsträgheit. Sie steigt innerhalb einer Übergangsmetallreihe von links nach rechts an; parallel dazu nimmt die Stabilität der höheren Oxidationsstufen von PGM ab. Beim Übergang von der zweiten zur dritten Übergangsmetallreihe nimmt die Stabilität der höheren Oxidationsstufen hingegen zu. Die Reaktionsträgheit führt auch dazu, dass sich bei den PGM Extraktionsgleichgewichte, die auf einem Ligandenaustausch basieren, nur sehr langsam einstellen. Generell steigt die kinetische Stabilität von Komplexen auf folgende Weise:  $3d < 4d < 5d$ . Weiterhin hängt die Reaktionsgeschwindigkeit des Ligandenaustauschs vom Oxidationszustand bzw. der elektronischen Konfiguration des Metallzentrums ab. Oktaedrische Komplexe mit  $d^6$ -Konfiguration sind inerte als quadratisch-planare mit  $d^8$ -Konfiguration. Tabelle 1 zeigt wie sich diese Zusammenhänge konkret in unterschiedlichen Substitutionskinetiken der PGM-Chlorokomplexe widerspiegeln.<sup>[1,10,13,14]</sup>

Tabelle 1. Übersicht der wichtigsten Chlorokomplexe von Palladium, Platin und Rhodium (nach Cleare *et al.*).<sup>[13]</sup>

PGM	wichtigste Spezies	Oxidationszustand	kinetische Einordnung
Pd*	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	Pd(II) ( $d^8$ )	labil
	$[\text{PdCl}_6]^{2-}$	Pd(IV) ( $d^6$ )	mäßig (tritt nur bei sehr hohen Redoxpotentialen auf)
Pt**	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	Pt(II) ( $d^8$ )	mäßig labil
	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	Pt(IV) ( $d^6$ )	inert
Rh***	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	Rh(III) ( $d^6$ )	mäßig inert (außer bei sehr hohen $\text{Cl}^-$ -Gehalten signifikanter Anteil an $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ )

*	$\text{Pd} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PdCl}_4]^{2-} + 2 \text{e}^-$	$E^\circ = 0,62\text{V}^{[25]}$
	$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PdCl}_6]^{2-} + 2 \text{e}^-$	$E^\circ = 1,29\text{V}^{[25]}$
**	$\text{Pt} + 4 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2 \text{e}^-$	$E^\circ = 0,73\text{V}^{[25]}$
	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PtCl}_6]^{2-} + 2 \text{e}^-$	$E^\circ = 0,74\text{V}^{[25]}$
***	$\text{Rh} + 6 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{RhCl}_6]^{3-} + 3 \text{e}^-$	$E^\circ = 0,44\text{V}^{[25]}$

Üblicherweise werden die Bedingungen der Speiselösung so gewählt, dass  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  vorliegen. Zur Separation dieser drei Chlorokomplexe voneinander hat sich die nachfolgend beschriebene Extraktionsstrategie bewährt. Von den vorhandenen PGM-Chlorokomplexen ist nur das  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  hinreichend labil um eine Extraktion *via* inner-sphere-Mechanismus zu ermöglichen. Da Komplexierungsreaktionen besonders selektiv sind, wird Palladium zuerst aus dem Gemisch abgetrennt. Wenn kein  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  mehr vorliegt, kann  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  relativ selektiv mit Hilfe eines Ionenaustauschers extrahiert werden.<sup>[25]</sup> Wie bereits in Kapitel 1.1.1 beschrieben, werden ionische Metallkomplexe mit kleiner Ladungsdichte von Ionenaustauschern bevorzugt gebunden, so dass die Abtrennung von  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  gegenüber

$[\text{RhCl}_6]^{3-}$  begünstigt ist.<sup>[14]</sup> Eventuell vorhandenes  $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  wird, zumindest bei der Verwendung von flüssigen bzw. gelösten Ionenaustauschern, aufgrund der hydrophoben Natur der organischen Phase ebenfalls nur zu einem sehr geringen Anteil extrahiert.<sup>[10]</sup> Da bislang kein selektives Extraktionsmittel für Rhodium gefunden wurde bzw. sich keines in der Praxis bewährt hat, wird dieses Metall meist am Ende des Trennungsgangs per Ionentauscher abgetrennt und/oder ausgefällt.<sup>[2]</sup>

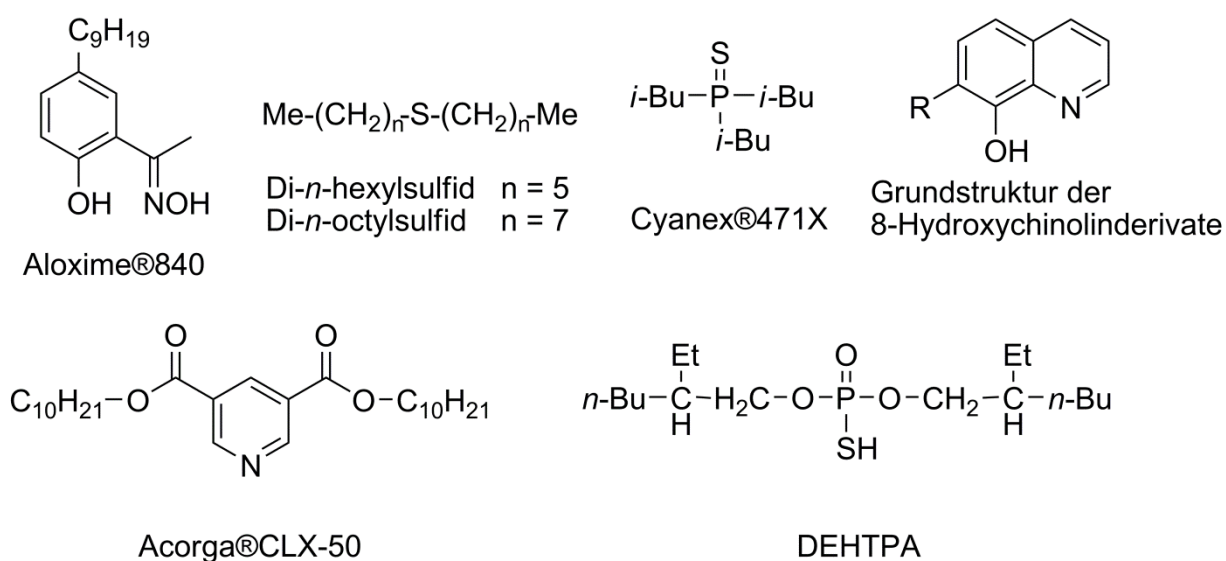
### 1.1.3 Stand der Technik und der Forschung bei der Extraktion von Palladium

Neben der von den Refinern *Krastvetmet* (Russland) und *Lonmin* (Südafrika) immer noch angewandten Fällung von Palladium mit Hilfe von Ammoniumchlorid oder Ammoniumacetat als  $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ , hat sich bei der industriellen Gewinnung von Palladium die Extraktion als bevorzugte Technik durchgesetzt. Die meisten großen Refiner wenden heutzutage die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit selektiven Liganden an (siehe Schema 1). Als Extraktionsmittel dienen langkettige Thioether, wie Di-*n*-octylsulfid bei *Vale Inco* (Kanada) und Di-*n*-hexylsulfid bei der heute nicht mehr existierenden *Degussa* (Deutschland), oder chelatisierende Oxime, wie 2-Hydroxy-5-nonylacetophenonoxim (auch bekannt als Aloxime®840 oder Lix®84-i) bei *Anglo American Platinum* (Südafrika) und *Johnson Matthey* (Großbritannien).<sup>[2,26,27]</sup> Der Nachteil dieser Verfahren ist jedoch die sehr langsame Einstellung des jeweiligen Extraktionsgleichgewichts.<sup>[14,15]</sup> Dies ist einerseits der in Kapitel 1.1.2 beschriebenen langsamen Substitutionskinetik von Komplexen schwerer Übergangsmetalle geschuldet, andererseits wird dieser Effekt zusätzlich durch die Hydrophobie der Liganden verstärkt. Bei der Extraktion mit 2-Hydroxy-5-nonylacetophenonoxim behilft man sich mit dem Einsatz eines Phasentransferkatalysators, einem langkettigen Amin, welches das  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  mittels Ionenaustausch in die organische Phase überführt, wo anschließend die Komplexbildung durch den Chelatliganden stattfindet. Durch den zusätzlichen Einsatz des Ionenaustauschers wird allerdings die Selektivität des Extraktionssystems für Palladium(II) herabgesetzt und beispielsweise  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  mitextrahiert.<sup>[14,28,29]</sup> Für die Anwendung der langkettigen Thioether werden als Resultat der langsamen Kinetik teilweise sogar Batch-Prozesse beschrieben.<sup>[29]</sup> Ein weiterer Nachteil der Thioether, die zu den weichen Extraktionsmitteln zählen, ist die schwierige Rückextraktion, da diese Liganden mit Palladium besonders stabile Komplexe bilden.<sup>[14,30]</sup>

Die Nutzung eines Festphasenextraktionsmittels ist nur im Fall von *Impala* (Südafrika) bekannt. Struktur oder Zusammensetzung des sogenannten SuperLig®2 sind allerdings nicht veröffentlicht. Es ist lediglich bekannt, dass es sich bei dem Trägermaterial um Silikagel handelt, an das ein Palladium-selektiver Ligand gebunden ist.<sup>[1,2,31]</sup>

Andere schon länger bekannte Extraktionsmittel für Palladium(II) werden im Folgenden aufgeführt. Größtenteils sind sie allerdings weniger selektiv als die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen, so dass die Abtrennung von Palladium(II) über selektive

Reextraktion erfolgen muss. Dies gilt als schwierig und oftmals gelingt dabei keine vollständige Trennung von den anderen Metallen. Eine große Zahl dieser kommerziell erhältlichen Extraktionsmittel enthält Stickstoff-Donoratome. Kelex®100 (bzw. Lix®26) ist ein auf 8-Hydroxychinolin basierender Komplexbildner, welcher über Ionenpaarbildung auch Platin(IV) extrahiert.<sup>[29]</sup> Mit den strukturverwandten 8-Hydroxychinolinderivaten TN 1911 und TN 2336 gelingt während der Extraktion ebenfalls keine Trennung von Platin(IV).<sup>[32]</sup> Acorga®CLX-50 ist ein Pyridincarbonsäureester, der ursprünglich für die Gewinnung von Kupfer(II) entwickelt wurde und dieses somit ebenfalls bindet. Alkylamine, welche in sauren Lösungen protoniert vorliegen, sind aufgrund ihrer größeren Affinität zu  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  als zu  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  ebenfalls nur bedingt geeignet.<sup>[29]</sup> Bei der Palladium(II)-Extraktion mit Triisobutylphosphinsulfid (Cyanex®471X) werden erhöhte Temperaturen benötigt um adäquate Extraktionsgeschwindigkeiten zu erzielen, zudem wird Silber(I) mitextrahiert.<sup>[29]</sup> In einer Pilotanlage der Firma *Heraeus* (Deutschland) zur Gewinnung von PGM aus gebrauchten Autokatalysatoren hat sich zudem gezeigt, dass die Salzsäurekonzentration der Speiselösung durch Destillation verringert werden muss um eine Mitextraktion von Eisen(III) zu vermeiden.<sup>[33]</sup>



Schema 1. Ausgewählte bekannte Extraktionsmittel für Palladium(II).

In der Literatur ist die Entwicklung neuer, effizienter Palladium(II)-Extraktionsmittel nach wie vor ein hochaktuelles Thema - meist mit besonderem Fokus auf der Abtrennung dieses Metalls aus sekundären Rohstoffquellen wie gebrauchten Katalysatoren. Größtenteils handelt es sich um Reagenzien für die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit einer großen Bandbreite an funktionellen Gruppen. Allerdings gelingt oftmals nur die gemeinsame Abtrennung von Palladium(II), Platin(IV) und Rhodium(III) und teilweise werden sogar Grundmetalle mitextrahiert.

Sauerstoffhaltige Kronenether bilden in stark salzsaurer Matrix Ionenpaare mit einer Vielzahl von anionischen Chlorokomplexen.<sup>[34]</sup> Bei der Extraktion mit Trioctylphosphinoxid (Cyanex®921) wird Eisen, welches in Autokatalysatoren in großen Mengen vorhanden ist, mit abgetrennt. Dies kann durch den Zusatz von Zinn(II)-chlorid verhindert werden, allerdings wird dadurch die Extraktion von Platin(IV) gefördert.<sup>[35]</sup> Mit ionischen Flüssigkeiten wie quaternären Phosphoniumsalzen (Cyphos®IL 101 und Cyphos®IL 104)<sup>[36,37]</sup> oder Mischungen aus Aminen und Sulfonamiden<sup>[38]</sup> gelingt keine Trennung von Palladium(II) und Platin(IV). Harnstoff-<sup>[39]</sup> und Malonamidderivate<sup>[40]</sup> sind aufgrund protonierter Stickstoffatome ebenfalls nicht ausschließlich selektiv für Palladium(II) und werden für die Abtrennung der PGM von den Grundmetallen genutzt. Dies erfordert indes bestimmte Bedingungen, wie den Zusatz von Zinn(II)-chlorid. Monoalkylpyridincarboxamide zeigen zwar eine bessere Selektivität gegenüber Blei(II), Kupfer(II) und Eisen(III) als das bereits im vorigen Abschnitt aufgeführte Acorga®CLX-50; die Trennung des Palladium(II) von Platin(IV) erfolgt jedoch trotzdem nur aus schwach sauren Lösungen.<sup>[41]</sup> Auch auf Triazol basierende Extraktionsmittel sind wegen ihrer schwach basischen Eigenschaften nicht zur selektiven Gewinnung von Palladium(II) geeignet und können nur zur gemeinsamen Abtrennung von Edelmetallen genutzt werden.<sup>[42,43]</sup> Turanov *et al.* berichteten über die Flüssig-Flüssig-Extraktion von Palladium(II) mit Thioharnstoffderivaten, welche neben Stickstoff- auch noch Schwefel-Donoratome besitzen, aus salpetersauren<sup>[44]</sup> und salzsauren<sup>[45]</sup> Lösungen. Auch mit diesen Extraktionsmitteln werden neben Palladium(II) noch andere Metalle wie Platin(IV) und Kupfer(II) in die organische Phase überführt.<sup>[45]</sup> Ein ausgewählter Ligand, 1-Benzoyl-3-[6-(3-benzoylthioureido)-hexyl]-thioharnstoff, wurde auch zur Herstellung eines SIR-Materials genutzt.<sup>[44]</sup> Benzimidazolsulfide, die Palladium(II) ebenfalls koordinieren, können zur Flüssig-Flüssig-Extraktion<sup>[46]</sup> und in Form von SIRs<sup>[47]</sup> zur Fest-Flüssig-Extraktion genutzt werden.

Wie bereits dargelegt, sind Thioether-Liganden bekannt dafür Palladium(II) selektiv zu koordinieren. Da Thioether-Schwefel-Atome im Gegensatz zu Stickstoff-Donoratomen nicht protoniert werden, finden mit diesen Extraktionsmitteln keine auf outer-sphere-Mechanismen beruhenden Reaktionen statt. In Ergänzung zum bekannten Di-*n*-octylsulfid und Di-*n*-hexylsulfid wurde kürzlich über die Eignung von zyklischen Phenolsulfiden<sup>[48]</sup> und Di-*n*-butylsulfid<sup>[49]</sup> als Flüssig-Extraktionsmittel für Palladium(II) berichtet. Werden Thioether jedoch im Laufe der Extraktion zu Sulfoxiden oxidiert, nimmt die Selektivität des Extraktionssystems ab und Eisen(III)- sowie Rhodium(III)-Spezies werden mit dem Palladium(II) in die organische Phase überführt. Gleichzeitig nimmt die Geschwindigkeit der Palladium-Extraktion zu.<sup>[50,51]</sup> Zurückführen lässt sich dies auf das Auftreten von protonierten Sulfoxidspezies im sauren Milieu und die anschließende Bildung von Ionenpaaren.<sup>[10,52]</sup> Sulfoxide können bei hohen Säurekonzentrationen nur zur gemeinsamen Extraktion der negativ geladenen PGM-Chlorokomplexe genutzt werden.<sup>[53,54]</sup>

Die Erkenntnisse aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion über die Selektivität funktioneller Gruppen lassen sich größtenteils auf Festphasenmaterialien übertragen und spiegeln sich in den Fest-Flüssig-Extraktionsstudien wider. Im Bereich der Fest-Flüssig-Extraktion gibt es allerdings viele Studien zur gemeinsamen analytischen Anreicherung der PGM. Vlasankova und Sommer

haben einen Überblick über diverse Anionenaustauscher und chelatisierende Sorbenzien gegeben.<sup>[55]</sup> Auch hier spielen die stickstoffhaltigen Reagenzien eine wichtige Rolle. Kommerziell erhältliche Anionenaustauscherharze die quaternäre Ammoniumsubstituenten oder protonierte Aminopropylgruppen enthalten, wie Isolute<sup>®</sup>NH2, Isolute<sup>®</sup>SAX oder Oasis<sup>®</sup>Max, werden auch zur industriellen Aufkonzentrierung von PGM empfohlen.<sup>[56]</sup> Weiterhin wird die Nutzung von Festphasenmaterialien, beispielweise von auf Kieselgel aufgebracht Polyaminen, zur Abscheidung von PGM aus Abwässern erforscht.<sup>[57,58]</sup> Es wird aber auch über selektive Liganden für Palladium(II) berichtet, die auf Festphasenmaterialien aufgebracht wurden. Schwefelhaltige funktionelle Gruppen sind dabei üblicherweise selektiver als stickstoffhaltige. Chelatisierende Harze mit Triisobutylphosphinsulfidgruppen trennen Palladium(II) und Gold(III) von anderen PGM wie Platin(IV) und Rhodium(III) sowie diversen Grundmetallen.<sup>[59]</sup> An Aminopropyl-Kieselgel gebundene Thiosemicarbazonderivate können zur analytischen Anreicherung von Palladium(II) aus stark sauren Medien genutzt werden.<sup>[60]</sup> Mit Di-(2-ethylhexyl)thiophosphorsäure (DEHTPA) imprägniertes Amberlite<sup>®</sup>XAD 2 extrahiert Palladium(II) selektiv in Gegenwart von Platin(IV) und Rhodium(III).<sup>[16]</sup> Nachteilig sind allerdings eine, durch den Ligandenaustauschmechanismus bedingte, sehr langsame Extraktionskinetik sowie die bei mittleren Säurestärken auftretende Co-Extraktion von Kupfer(II).<sup>[61]</sup> Außerdem neigt der Ligand dazu auf der Harzoberfläche Dimere zu bilden.<sup>[62]</sup>

Ein anderer Ansatz als die stufenweise selektive Abtrennung der einzelnen PGM ist die ursprünglich für analytische Zwecke entwickelte<sup>[63]</sup> isokratische Elutionschromatographie mit stark oder schwach basischen Anionenaustauscherharzen. Sephadex<sup>®</sup>, ein vernetztes Dextrangel mit schwach basischen Hydroxylgruppen, und Toyopearl<sup>®</sup>, ein Polymethacrylat an das Hydroxyl- oder Ethergruppen gebunden sind, sind die beiden gebräuchlichsten Materialien. In beiden Fällen werden die PGM-Spezies gemäß den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Wirkungsprinzipien für Ionenaustauscher mehr oder weniger stark gebunden. Bei der Elution ergibt sich deshalb die folgende Reihenfolge: Aquakomplexe <  $[MCl_6]^{3-}$  <  $[MCl_4]^{2-}$  <  $[MCl_6]^{2-}$ . Trotz des großen Vorteils den diese Methode bietet - die Realisierung der Separation aller PGM in relativ kurzer Zeit durch einen einzigen Prozess - wird sie als zu teuer angesehen und großtechnisch nicht genutzt, da die einzelnen PGM-Fractionen zu sehr verdünnt werden.<sup>[1]</sup>

## 1.2 Motivation und Zielstellung

Der weltweite Bedarf am Edelmetall Palladium steigt stetig. Den größten Anteil daran hat der wachsende Automobilsektor. So wurden im Jahr 2011 6 Millionen Unzen Palladium - dies entspricht dem höchsten, jemals erreichten Wert - zur Herstellung von Autoabgaskatalysatoren verwendet.<sup>[7]</sup> Dort dient es aufgrund seiner Fähigkeit zur Chemiesorption von Gasen als Oxidationskatalysator.<sup>[64]</sup> Parallel dazu steigt auch der Anteil des aus Recyclingquellen bezogenen Palladiums. Auch hier spielen die Autoabgaskatalysatoren die größte Rolle.<sup>[7]</sup> Da der Anteil an Palladium in diesen sekundären Quellen viel höher ist als in primären, lohnt sich die Rückgewinnung sowohl aus wirtschaftlichen als auch aus ökologischen Gründen. Die gebräuchlichsten Drei-Wege-Katalysatoren bestehen aus einem keramischen Monolithen, welcher mit Aluminiumoxid sowie Seltenerd- und Erdalkalimetallen beschichtet ist. Auf der Oberfläche dieses sogenannten Washcoats befinden sich die PGM Palladium, Platin und Rhodium.<sup>[64]</sup> Durch Auslaugung mit einem oxidierenden, salzsauren Medium erhält man eine Lösung, die neben den drei PGM noch eine Vielzahl an anderen Metallen, teilweise in stark erhöhter Konzentration, enthält (Tabelle 2). Der PGM-Gehalt ist mit einigen Hundert Milligramm pro Liter im Vergleich zu Lösungen, die aus pyrometallurgischen Anreicherungsstufen stammen, relativ gering.

Tabelle 2. Typische Zusammensetzung der Laugungslösung eines Autoabgaskatalysators nach dem Lösen der Metalle mit Königswasser und einer 1:2 Verdünnung mit entionisiertem Wasser (in mg L<sup>-1</sup>).

Pd	Pt	Rh	Zn	Pb	Ce	Ni	Na	Mn	Mg	K	Fe	Cu	Cr	Ca	Al
120	365	10	90	320	750	65	150	24	575	150	1100	18	125	360	2750

Im Rahmen eines AIF- und eines BMBF-Projektes sollen neue, innovative Flüssig-Flüssig- und Fest-Flüssig-Extraktionsmittel entwickelt werden, mit denen es gelingt Palladium(II) aus einer solchen Speiselösung abzutrennen. Um die dabei erforderliche Selektivität zu erreichen, sollen die Extraktionsmittel auf einer Palladium-spezifischen Ligandeneinheit basieren. Da eine industrielle Anwendbarkeit angestrebt wird, müssen die Verbindungen allerdings noch weitere spezielle Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der Beschaffenheit der Speiselösung müssen sie oxidationsbeständig sein und das Palladium(II) auch bei relativ hohen Salzsäurekonzentrationen extrahieren. Weiterhin muss gewährleistet sein, dass das Palladium(II) aus der organischen Phase bzw. vom Festphasenmaterial reextrahierbar ist, d.h. die sich während der Extraktion bildenden Komplexe dürfen nicht zu stabil sein. Die Extraktionsmittel sollen wiederverwendbar sein und dürfen nicht innerhalb eines Extraktions- und Reextraktionszyklus „verbraucht“ werden, so dass viele Zyklen durchlaufen werden können. Beruht die Extraktion von Palladium(II) auf einer Ligandenaustauschreaktion, kann es relativ lange dauern, ehe sich das Extraktionsgleichgewicht einstellt (siehe Kapitel 1.1.2). Ein

weiterer Fokus bei der Entwicklung der Extraktionsmittel liegt daher auf der Realisierung einer möglichst schnellen Extraktionskinetik. So sollen beim Einsatz der neuartigen Verbindungen, anders als bei den im Kapitel 1.1.3 beschriebenen, etablierten Flüssig-Flüssig-Extraktionsmitteln,<sup>[14,26,27,29]</sup> keine Phasentransferkatalysatoren zugesetzt werden. Um eine gewisse Wirtschaftlichkeit zu gewährleisten dürfen die Materialien zudem nicht zu teuer in der Herstellung sein, d.h. die Edukte müssen relativ preiswert sein und die Synthesen nicht zu aufwändig.

Thioether bilden als weiche Donorliganden mit einer Reihe von Übergangsmetallen Komplexe.<sup>[65]</sup> Auf *cis*-1,2-Dithioethen basierende Dithioether sind starre, chelatisierende Liganden, welche die geometrischen Voraussetzungen für eine quadratisch-planare Komplexierung von Palladium(II) perfekt erfüllen.<sup>[66]</sup> Um eine Oxidation der Schwefelatome zu verhindern bzw. das Oxidationspotential der Liganden zu erhöhen, kann die Elektronendichte der Schwefelatome mittels elektronenziehender Substituenten verringert werden. Zwar sind 1,2-Dithioetherliganden mit elektronenziehenden Grundgerüsten literaturbekannt, allerdings wurde bislang die Bedeutung dieses Strukturmerkmals für die Oxidationsbeständigkeit solcher Verbindungen weder erkannt noch untersucht. Studien mit Maleonitril-Dithiokronenethern wie z.B. *mn*-12S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zeigen, dass Palladium(II) trotz des Elektronenzugs der Cyanogruppen weiterhin unter Ausbildung von fünfgliedrigen Palladacyclen koordiniert wird. Das Komplexierungsvermögen für andere thiophile Metallionen verringert sich hingegen merklich. Dadurch sind die Maleonitril-Dithiokronenether hochselektiv für Palladium(II).<sup>[67,68]</sup> Bedingt durch zusätzliche Ethergruppen besitzen diese Verbindungen außerdem eine große Phasengrenzflächenaktivität, was für die Realisierung einer schnellen Extraktionskinetik von Bedeutung ist. Wegen ihrer geringen Syntheseausbeuten<sup>[69]</sup> sind die Maleonitril-Dithiokronenether jedoch für eine industrielle Anwendung ungeeignet - auch wurden sie nie unter realen Extraktionsbedingungen getestet. Die exocyclische Koordination des zweiwertigen Palladiums über die beiden Thioether-Schwefel-Atome offenbart zudem, dass das Ringsystem eigentlich nicht benötigt wird. Ältere Publikationen zeigen, dass die offenkettigen Liganden 1,2-Bis(methylthio)maleonitril,<sup>[70]</sup> 1,2-Bis(methylthio)benzen<sup>[66,70,71]</sup> und 4-Methyl-1,2-bis(methylthio)benzen<sup>[71]</sup> ebenfalls Palladium(II)-Komplexe bilden. Eine mögliche Anwendung als Extraktionsmittel wurde aber niemals diskutiert. Da diese Liganden keine zusätzlichen polaren Gruppen enthalten, ist zudem zu vermuten, dass die Einstellung der Extraktionsgleichgewichte sehr langsam erfolgt.

Das erste Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von neuen ungesättigten 1,2-Dithioetherliganden und den korrespondierenden Palladium(II)-Komplexen. Über verschiedene elektronenziehende Gruppen soll dabei die Elektronendichte an den Schwefelatomen variiert werden und über polare Seitengruppen die Phasengrenzflächenaktivität. Zunächst ist beabsichtigt den Einfluss dieser Strukturvariationen auf die elektro- und photochemischen Eigenschaften, die Art der Komplexbildung und die Komplexstabilität sowie das Verhalten in Lösung zu ermitteln. Diese Untersuchungen erfolgen zum einen im Hinblick auf die Eignung der Liganden als Extraktionsmittel, zum anderen sollen sie helfen, die der Extraktion zugrunde liegenden Mechanismen grundsätzlich zu verstehen. In ersten Flüssig-Flüssig-



Extraktionsversuchen mit Modelllösungen sollen die neuartigen Liganden sowohl untereinander als auch mit den im vorigen Abschnitt aufgeführten, bereits bekannten Liganden sowie industriell eingesetzten Extraktionsmitteln verglichen werden. Anhand von Kriterien wie Extraktionskinetik, den erreichten Extraktionsausbeuten bei erhöhten Salzsäurekonzentrationen und der Selektivität für Palladium(II) wird aus der Reihe der neuen ungesättigten 1,2-Dithioetherliganden derjenige bestimmt, der für die Abtrennung von Palladium(II) aus industriellen Laugungslösungen gebrauchter Autoabgaskatalysatoren am besten geeignet ist.

Im nächsten Schritt wird dieser Ligand dann unter praxisnahen Bedingungen für die Flüssig-Flüssig-Extraktion getestet. Nach der schrittweisen Adaption der wässrigen Phase müssen ein geeignetes Lösungsmittel sowie ein effektives Reextraktionsmittel gefunden werden. Zudem sollen der Einfluss der Temperatur und der Geschwindigkeit der Phasendurchmischung auf die Thermodynamik und Kinetik des Extraktionsvorganges diskutiert werden. Weiterhin wird die Anzahl der Extraktionsstufen bestimmt, die benötigt wird um die Palladium(II)-Konzentration der wässrigen Phase auf ein definiertes Niveau zu senken. Schließlich soll eine Prüfung auf Wiederverwendbarkeit dieses Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems erfolgen, indem im größeren Labormaßstab aufeinanderfolgend mehrere Beladungs- und Reextraktionszyklen durchlaufen werden. Ein wichtiger Aspekt dabei ist die Beeinflussung des Extraktionsverhaltens durch sich möglicherweise bildende Nebenbestandteile.

Parallel zu den Flüssig-Flüssig-Extraktionsmitteln soll eine Reihe von imprägnierten Adsorberharzen für die Fest-Flüssig-Extraktion hergestellt werden. Dazu werden einerseits die bereits für die Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzten Liganden herangezogen. Andererseits sollen neue Oligo(dithioether)-Liganden, welche dieselben chelatisierenden Einheiten wie die offenkettigen, monomeren 1,2-Dithioether-Liganden enthalten, synthetisiert werden. In diesen Liganden sollen die ungesättigten Dithioether-Einheiten durch Ether- oder Alkylketten miteinander verknüpft werden. Zudem ist die Nutzung verschiedener Trägermaterialien mit hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften geplant, auf denen die Oligomere bzw. der monomere Ligand mittels Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$ -Dispersionskräften haften. In Batch-Versuchen mit Modelllösungen sollen Unterschiede in der Extraktionskinetik und Beladungskapazität zwischen den verschiedenen SIRs sowie deren Zusammenhang mit den strukturellen Eigenschaften der Extraktionsmittel herausgearbeitet werden. Dabei erfolgt zugleich das Herausfiltern der vielversprechendsten Materialien. Außerdem soll auch hier ein Reextraktionsmittel gefunden werden, mit dem das Palladium(II) wieder in Lösung gebracht werden kann, so dass die SIRs regeneriert werden. Mit ausgewählten SIRs wird anhand dynamischer Säulenversuche der Einfluss der Flussrate auf die Beladungskapazität untersucht sowie anhand mehrerer Beladungs- und Reextraktionszyklen die Wiederverwendbarkeit geprüft. Schließlich sollen die SIRs - mit besonderem Hinblick auf die Palladium-Selektivität - mit der Laugungslösung eines gebrauchten Katalysators getestet werden.

Das Herstellen und Testen von Flüssig-Flüssig- und Fest-Flüssig-Materialien soll dazu dienen abzuwägen, welche Art der Extraktion für auf 1,2-Dithioether-basierte Extraktionsmittel zur

selektiven Abtrennung von Palladium(II) aus industriellen Laugungslösungen gebrauchter Autoabgaskatalysatoren am besten geeignet ist. Da die Untersuchung der monomeren offenkettigen Liganden und des Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems mit den mir zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden einfacher möglich ist als die der SIRs, sollen die dort gewonnenen Erkenntnisse auch dabei helfen das Extraktionsverhalten der SIRs zu interpretieren.

### 1.3 Übersicht des eigenen Anteils an den Fachartikeln

1. „Complexation of Palladium(II) with Unsaturated Dithioethers - A Systematic Development of Highly Selective Ligands for Solvent Extraction”

J. Traeger, T. Klamroth, A. Kelling, S. Lubahn, E. Cleve, W. Mickler, M. Heydenreich, H. Müller, H.-J. Holdt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 2341-2351.

Der Artikel wurde von mir federführend verfasst und die Experimente in ihrer Gesamtheit von mir geplant, ausgewertet und interpretiert. Die Mehrheit der Synthesen wurde von mir durchgeführt, ebenso die UV/Vis-, IR- und ICP OES-Messungen. Die nicht von mir erarbeiteten Beiträge werden im Einzelnen aufgeführt:

Die theoretischen Berechnungen wurden von Dr. Tillmann Klamroth durchgeführt und in Zusammenarbeit mit mir interpretiert. Prof. Dr. Ernst Cleve hat mich bei der Berechnung der Komplexstabilitätskonstanten beraten. Die Tieftemperatur-NMR-Experimente wurden von Dr. Matthias Heydenreich durchgeführt. Die Vermessung der Einkristalle erfolgte durch Frau Alexandra Kelling. Frau Susanne Lubahn hat unter meiner Anleitung einen Teil der Extraktionsexperimente ausgeführt und Herr Holger Müller hat mich bei der Synthese einiger Liganden unterstützt. Die voltammetrischen Messungen wurden von Dr. Wulfhard Mickler durchgeführt.

2. „Development of a Solvent Extraction System with 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzene for the Selective Separation of Palladium(II) from Secondary Raw Materials”

J. Traeger, J. König, A. Städtke, H.-J. Holdt, *Hydrometallurgy* **2012**, 127-128, 30-38.

Der Artikel wurde von mir federführend verfasst und alle Synthesen und Experimente von mir geplant, ausgewertet und interpretiert.

Frau Jana König und Frau Anja Städtke haben unter meiner Anleitung einen Teil der Extraktionsexperimente durchgeführt. Mit Ausnahme der HPLC-Messungen, bei denen mir Frau Jana König zugearbeitet hat, und der Routine-Strukturanalytik der Liganden (NMR, Elementaranalyse, Massenspektrometrie) habe ich alle Messungen selbst durchgeführt.

3. „*rac*-1-(2-Methoxyethylsulfinyl)-2-(2-methoxyethylthio)benzene and its PdCl<sub>2</sub> complex”

J. Traeger, A. Kelling, U. Schilde, Prof. H.-J. Holdt, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2012**, C68, m238-m241.

Der Artikel wurde von mir federführend verfasst. Die Interpretation und Diskussion der Kristallstrukturen erfolgte durch mich.

Die Bestimmung der Kristallstruktur des Liganden erfolgte durch Frau Alexandra Kelling und die des Palladium(II)-Komplexes durch Prof. Dr. Uwe Schilde. Dieser hat auch die cif Datei für das Einreichen bei der Zeitschrift verfasst.

4. „Solid Phase Extraction of Pd(II) with Solvent Impregnated Resins Containing Unsaturated Chelating Thioethers”

J. Traeger, J. König, H.-J. Holdt, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, eingereicht, M12-32.

Der Artikel wurde von mir federführend verfasst und alle Synthesen und Experimente von mir geplant, ausgewertet und interpretiert. Frau Jana König hat unter meiner Anleitung einen Teil der Extraktionsexperimente durchgeführt. Mit Ausnahme der Elementaranalysen und einer ESI-MS-Analyse wurden alle Messungen, inklusive der MALDI-TOF-MS-Analysen, von mir selbst durchgeführt.

Vor der Einreichung bei den Verlagen wurden die Artikel von Prof. Hans-Jürgen Holdt auf ihre Richtigkeit hin überprüft.

## 2 Publikationen

### 2.1 Komplexierung von Palladium(II) mit ungesättigten Dithioethern

**“Complexation of Palladium(II) with Unsaturated Dithioethers - A Systematic Development of Highly Selective Ligands for Solvent Extraction”**

veröffentlicht in:

*Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 2341-2351.

## Complexation of Palladium(II) with Unsaturated Dithioethers – A Systematic Development of Highly Selective Ligands for Solvent Extraction<sup>[‡]</sup>

Juliane Traeger,<sup>[a]</sup> Tillmann Klamroth,<sup>[b]</sup> Alexandra Kelling,<sup>[a]</sup> Susanne Lubahn,<sup>[a]</sup> Ernst Cleve,<sup>[c]</sup> Wulfhard Mickler,<sup>[a]</sup> Matthias Heydenreich,<sup>[d]</sup> Holger Müller,<sup>[a]</sup> and Hans-Jürgen Holdt\*<sup>[a]</sup>

**Keywords:** Renewable resources / Palladium / Chelates / Ligand design / S ligands

There is a demand for new and robust Pd<sup>II</sup> extractants due to growing recycling rates. Chelating dithioethers are promising substances for solvent extraction as they form stable square-planar complexes with Pd<sup>II</sup>. We have modified unsaturated dithioethers, which are known to coordinate Pd<sup>II</sup>, and adapted them to the requirements of industrial practice. The ligands are analogues of 1,2-dithioethene with varying electron-withdrawing backbones and polar end-groups. The crystal structures of several ligands and their palladium com-

plexes were determined as well as their electro- and photochemical properties, complex stability and behaviour in solution. Solvent extraction experiments showed the superiority of some of our ligands over conventionally used extractants in terms of their very fast reaction rates. With highly selective 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene (**4**) it is possible to extract Pd<sup>II</sup> from a highly acidic medium in the presence of other base and palladium-group metals.

### Introduction

The recovery of platinum-group metals (PGMs) from secondary sources such as automotive catalysts has gained increasing importance, especially in countries without PGM mines.<sup>[1]</sup> As measured by annual demand, palladium is one of the most important PGMs. In industrial process streams, it occurs in the divalent oxidation state and forms chlorido complexes, of which the tetrachloridopalladate anion [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> is the most common species. In industry, it is mainly extracted by solvent extraction with hydroxyoximes or long-chain thioethers through the formation of inner-sphere complexes.<sup>[2–4]</sup> Due to slow extraction rates, the equilibration times of such systems are quite long.<sup>[3,4]</sup> The equilibrium times can be reduced with the help of phase-transfer catalysts, such as amines in the case of  $\beta$ -hydroxyoximes,<sup>[4]</sup> but they decrease the selectivity towards other metals. In addition, when using long-chain thioethers,

stripping the palladium from the organic phase is found to be difficult.<sup>[4]</sup> In the field of basic research, there are currently still great efforts being undertaken to find new extractants.<sup>[5]</sup> These cover a wide range of functional groups: oxygen-containing crown ethers,<sup>[5a]</sup> nitrogen- and sulfur-containing protic ionic liquids,<sup>[5b]</sup> quaternary phosphonium salts,<sup>[5c]</sup> urea derivatives,<sup>[5d]</sup> pyridinecarboxamides,<sup>[5e]</sup> thio-urea derivatives,<sup>[5f]</sup> compounds that contain sulfide, sulfinyl and sulfonyl groups<sup>[5g]</sup> and imidazole<sup>[5h]</sup> and triazole<sup>[5i]</sup> substitution products. Yet for most, the separation of Pd<sup>II</sup> from Pt<sup>IV</sup> is not very effective.

Thioethers are widely known as soft donors that form complexes with a range of transition metals.<sup>[6]</sup> Dithioethers based on *cis*-1,2-dithioethene possess a rigid chelating unit, which perfectly meets the geometrical demand for the square-planar complexation of Pd<sup>II</sup>.<sup>[7]</sup> Recently, Ananikov et al. have reported sulfur-containing alkenes and their Pd<sup>II</sup> complexes.<sup>[8]</sup> However a general risk when dealing with thioethers is the possible oxidation of the sulfur atom, especially in PGM refining processes when brought into contact with an oxidising aqueous phase. It is noted that dihexyl sulfide can be oxidised to a sulfoxide and thereafter to a sulfone, which does not only consume the extracting agent, but also may impair the selectivity of the system.<sup>[9]</sup> On this account it is advisable to design ligands with reduced electron density on the sulfur atoms. This can be achieved by introducing electron-withdrawing groups, such as cyano groups, at the double bond or making the double bond part of an aromatic ring.

Studies of maleonitrile dithiocrown ethers have shown that they form stable Pd<sup>II</sup> complexes and have also demon-

[‡] Patent application filed on August 22, 2011, EP11178303.1

[a] University of Potsdam, Institute of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Karl-Liebknecht-Straße 24–25, 14476 Potsdam, Germany  
Fax: +49-331-977-5055  
E-mail: holdt@uni-potsdam.de

[b] University of Potsdam, Institute of Chemistry, Department of Theoretical Chemistry, Karl-Liebknecht-Straße 24–25, 14476 Potsdam, Germany

[c] Hochschule Niederrhein, Institute for Coatings and Surface Chemistry, Frankenring 20, 47798 Krefeld, Germany

[d] University of Potsdam, Institute of Chemistry, Department of Analytical Chemistry, Karl-Liebknecht-Straße 24–25, 14476 Potsdam, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201101406>.

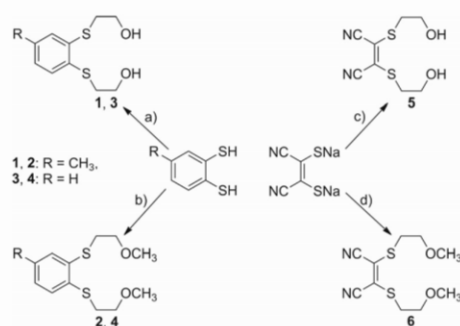
## FULL PAPER

H.-J. Holdt et al.

strated their potential to extract Pd<sup>II</sup> with a good selectivity towards other soft metal ions.<sup>[10,11]</sup> Another important attribute is their high surface activity caused by the ether groups. However, because of their low synthetic yields, these compounds have never been used on a large scale for solvent extraction. As Pd<sup>II</sup> is coordinated exocyclically through the two sulfur atoms, the steric design does not stringently need to contain macrocycles.

Hence the open-chain equivalents, which are easier to synthesise, are promising ligands to be utilised in industrial processes. Pd<sup>II</sup> complexes of 1,2-bis(methylthio)maleonitrile,<sup>[12]</sup> 1,2-bis(methylthio)benzene<sup>[7,12,13]</sup> and 4-methyl-1,2-bis(methylthio)benzene<sup>[13]</sup> have been investigated, but the ligands themselves have not received any attention concerning their possible applicability in solvent extraction. As the complexation of the metal occurs at the interface or in the aqueous phase, it is important that the extractant used is not too nonpolar, otherwise it takes too long to establish the equilibrium.

The main goal of this work was to synthesise a number of unsaturated "open-chain" dithioethers 1–6 (Scheme 1) and to examine their potential to extract [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> from streams originating from automotive catalysts. Our focus was to create new extracting agents for practical applications and not only laboratory examination. First and foremost, this requires a relatively simple one-pot synthesis, and the compounds must be robust as they will be used in the extraction cycle repeatedly. By varying the electron-withdrawing effect on the sulfur atoms, the oxidation potential of the extractant and the stability of the Pd<sup>II</sup> complexes formed were influenced. To ensure a good interaction with the aqueous phase, 2-hydroxyethyl or 2-methoxyethyl groups were inserted. A comparison of the extraction kinetics of the new substances with two industrial ones, dihexyl sulfide<sup>[14]</sup> and Aloxime® 840,<sup>[15]</sup> demonstrated the advantage of these new extracting agents. Although the electron-withdrawing effect of the benzene and maleonitrile units make the sulfur atoms harder, it was shown that the selectivity for Pd<sup>II</sup> over other metals that occur in automotive catalysts (some of which in much higher concentrations) is excellent.



Scheme 1. Synthesis of the ligands: a) Na, Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, EtOH; b) Na, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, EtOH; c) NaI, Br(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH, acetone; d) NaI, Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, acetone.

Furthermore, we report the variable formation of complexes that depend on the concentration ratio (Pd<sup>II</sup>/extractant). NMR spectroscopy and the single-crystal X-ray structures prove that an inversion of the sulfur and thus, oscillation of the arms occurred in solution. For a comprehensive understanding of the behaviour of an extractant, it is necessary to investigate the solid complex itself in addition to the processes that occur in solution. Theoretical calculations helped us to understand the electro- and photochemical characteristics of the extractants and their complexes.

## Results and Discussion

### Synthesis of the Ligands and their Complexes

We investigated a set of unsaturated dithioethers 1–6 (Scheme 1). The insertion of an unsaturated unit into a 4-methylbenzene (1, 2) or benzene moiety (3, 4) and the introduction of cyano groups at the double bond (5, 6) increased the electron-withdrawing effect on the sulfur atoms. The benzene dithioethers 1–4 were synthesised by the addition of sodium to 4-methyl-1,2-benzenedithiol or 1,2-benzenedithiol<sup>[16]</sup> and the alkylation of the dithiolates formed with 2-bromoethanol or 2-chloroethyl methyl ether. The maleonitrile dithioethers 5 and 6 were prepared by the alkylation of disodium (*Z*)-1,2-dicyanoethene-1,2-dithiolate<sup>[17]</sup> with 2-bromoethanol and 2-chloroethyl methyl ether, respectively, in the presence of NaI following a procedure reported by Lange and coworkers.<sup>[18]</sup> We obtained single-crystal X-ray structures of 3, 5 and 6.<sup>[19]</sup> NMR spectroscopy and elementary analysis proved the purity of all our ligands. In contrast to other thioethers, these substances are not volatile and do not have the characteristic odour, which is important for practical applications. The complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)] (L = 1–4, 6) were synthesised by a method similar to that described by Drexler et al.<sup>[10]</sup> The crystal structures of all of the Pd<sup>II</sup> complexes were analysed, except for that containing 5, which was an insoluble powder with an undefined composition.

### Single-Crystal X-ray Structures

The single-crystal X-ray structures of 3 and 6 (Figure 1) indicate the preorganisation of the lone pairs of the sulfur atoms for the complexation of Pd<sup>II</sup>. It is typical for dithioethers that contain a maleonitrile<sup>[10]</sup> or *o*-benzene unit<sup>[20]</sup> that the S···S distance is less than the sum of the van der Waals radii, which is around 3.7 Å. The values for 3, 5 and 6 are in agreement with this [2.984(1), 3.084(2) and 3.121(1) Å, respectively]. The molecular structures of [PdCl<sub>2</sub>(L)] (L = 1–4, 6) have planar five-membered chelate rings (Figures 2 and 4 show the structures of [PdCl<sub>2</sub>(6)] and [PdCl<sub>2</sub>(3)], respectively) with customary Pd–S bond lengths.<sup>[10,21]</sup> In the complexes that contain 1–4 and in that of 6, the S···S distances increase to values between 3.17 and 3.19 Å. A comparison of dithioether 3, which contains an *o*-benzene backbone, with the corresponding complex

[PdCl<sub>2</sub>(**3**)] shows a slight extension of the C1–S1 and C2–S2 bonds by 0.02 Å and a shortening of the aromatic C1=C2 bond by 0.03 Å. In the complexation of **6**, which is the maleonitrile derivative, the changes in the C–S and double bond lengths are more pronounced. The C1–S1 and C2–S2 bond lengths are lengthened by 0.06 and 0.09 Å, respectively, and the C1=C2 distance is shortened by 0.1 Å. This is in accordance with a noticeable shift of the C=C vibrational band in the IR spectra. The band of the complex is shifted by 62 cm<sup>-1</sup> compared to that of the free ligand, which is similar to the trend seen in the crystal structures and IR spectra of comparable maleonitrile dithio-crown ether complexes.<sup>[10]</sup>

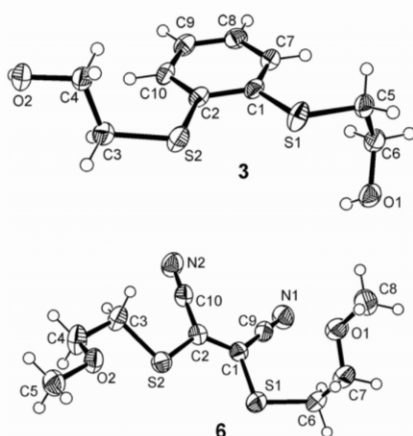


Figure 1. Molecular structures of **3** and **6** (thermal ellipsoids at 50%).

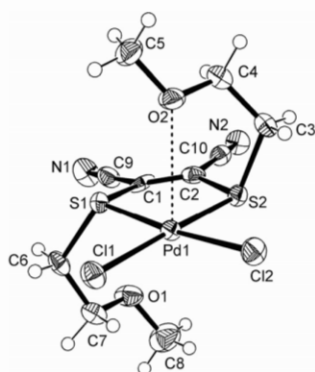


Figure 2. Molecular structure of [PdCl<sub>2</sub>(**6**)] (thermal ellipsoids at 50%) showing the Pd...O2 interaction [2.918(4) Å].

### Electrochemistry and DFT Calculations

The literature broadly describes that the oxidation of unsaturated thioethers leads to the formation of sulfones.<sup>[22]</sup> Oxidation generally occurs at the highest occupied molecular orbital (HOMO), hence DFT calculations were undertaken. We performed geometry optimisations for **3**, **6** and [PdCl<sub>2</sub>(**3**)] using the Gaussian 09<sup>[23]</sup> program package at the

CAM-B3LYP/LANL2DZ<sup>[24]</sup> level of theory. In addition, electrostatic potential (ESP)-derived charges<sup>[25]</sup> were calculated. In **3** and **6**, the electron density of the HOMO is mainly situated at the lone pair of the sulfur atoms and slightly at the double bond (**6**)<sup>[19]</sup> or the aromatic C=C bond adjacent to the sulfur atoms (**3**, Figure 3). Furthermore, the calculation of ESP charges of the cations confirms that oxidation takes place at the sulfur atom. Voltammetric data (Table 1) show that the introduction of electron-withdrawing groups significantly increases the oxidation potential of the unsaturated dithioethers in the following order: unsubstituted double bond [(*Z*)-1,2-bis(methylthio)ethene] < 4-methylbenzene backbone (**1**, **2**) < benzene backbone (**3**, **4**) << double bond with cyano groups (**5**, **6**). The oxidation potential of **5** and **6** is nearly twice that of the reference, (*Z*)-1,2-bis(methylthio)ethene<sup>[22b]</sup> (BMTE). Looking at the values of the Pd<sup>II</sup> complexes of **1–4**, it is apparent that there is a significant enhancement of the oxidation potential caused by complexation. This is in line with the calculated HOMO energy levels of **3** and [PdCl<sub>2</sub>(**3**)]. Compared to the ligand, the energy level of the complex is found at 0.17 eV lower values. The HOMO of the optimised structure of [PdCl<sub>2</sub>(**3**)] is mainly situated at the chlorine atoms (Figure 3). In addition, a comparison of the ESP charges of the neutral complex with the corresponding cation reveals a shift of the partial negative charge at the PdCl<sub>2</sub> unit from -0.57 to -0.03 e. Therefore the oxidation of the PdCl<sub>2</sub> complexes that contain benzene dithioether ligands do not occur at the chlorine atoms and not at the sulfur atoms, whose electron density is further reduced by complexation. A noticeable difference is observed between the oxidation potentials of [PdCl<sub>2</sub>(**1**)] and [PdCl<sub>2</sub>(**3**)], which possess 2-hydroxyethyl end-groups at the two side arms, and [PdCl<sub>2</sub>(**2**)] and [PdCl<sub>2</sub>(**4**)], which contain 2-methoxyethyl end-groups. The values of the ligands do not differ in that way, which indicates the influence of the end groups on the electrochemical character of the palla-

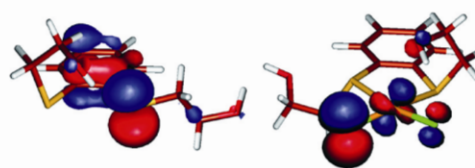


Figure 3. HOMOs of **3** and [PdCl<sub>2</sub>(**3**)].

Table 1. Differential pulse voltammetry data for BMTE, **1–6** and [PdCl<sub>2</sub>(*L*)] (*L* = **1–4**, **6**) in MeCN.<sup>[a]</sup>

Ligand	$E_p^{Ox}$ [V] <sup>[b]</sup>	$E_p^{Red}$ [V] <sup>[b]</sup>	Complex	$E_p^{Ox}$ [V] <sup>[b]</sup>	$E_p^{Red}$ [V] <sup>[b]</sup>
BMTE	+0.93	–			
<b>1</b>	+1.21	–	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>1</b> )]	+1.63	-0.59
<b>2</b>	+1.22	–	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>2</b> )]	+1.72	-0.67
<b>3</b>	+1.29	–	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>3</b> )]	+1.62	-0.57
<b>4</b>	+1.29	–	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>4</b> )]	+1.74	-0.62
<b>5</b>	+1.79	-1.06			
<b>6</b>	+1.84	-1.09	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>6</b> )]	+1.81	-0.49

[a] All potentials are given vs. SCE. [b] Error ± 0.02 V.



## FULL PAPER

H.-J. Holdt et al.

dium complexes. This could be related to the weak Pd $\cdots$ O interaction (vide infra).

## Electronic Spectra

The UV/Vis spectra of the unsaturated dithioethers **1–6** and the palladium complexes are in good agreement with the electrochemical data reported above as they confirm the electron-withdrawing character of the ligand backbones. In the spectra of **5** and **6**, the characteristic band of the dithio-maleonitrile push–pull  $\pi$ -electron system<sup>[26]</sup> is observed at 341 and 340 nm, respectively (see Figure 7 for the spectrum of **6**). This is caused by internal charge transfer from the sulfur atoms to the maleonitrile unit and is suppressed by the complexation of the sulfur atoms. The UV/Vis spectra of **1–4** are shaped by three bands that occur near 215, 247 and 300 nm (Figure 6, a). DFT calculations for **3**<sup>[19]</sup> imply that the band at 300 nm is induced by a HOMO–LUMO charge transfer from a sulfur atom to the aromatic ring. This is similar to the transfer known in the dithiomaleonitrile unit but occurs at a lower wavelength, denoting that the electron-withdrawing effect is smaller. The second transition is from HOMO-1, which is also dominated by the lone pair of a sulfur atom and energetically close to the HOMO, into the LUMO. The absorption near 215 nm is caused by the excitation from the HOMO to the  $\pi^*$  orbital of the aromatic ring, which represents the LUMO+1. In the corresponding complex, [PdCl<sub>2</sub>(**3**)], a small band at approximately 380 nm displays a d–d transition. A shoulder near 300 nm is caused by an excitation into the LUMO, which is situated at the metal.

## Stereoisomerism of the Complexes in the Solid State and Solution

In thioether complexes, sulfur atoms can be centres of chirality. The Pd<sup>II</sup> complexes synthesised with **1** and **2** are present in the *meso* form and those with **4** and **6** give a racemate. With **3**, the *meso* form and the racemate were obtained. To the best of our knowledge, [PdCl<sub>2</sub>(**3**)] is the first palladium complex of an unsaturated 1,2-dithioether for which both diastereomeric forms could be isolated (Figure 4). The crystal structures of the racemic complexes show that one of the oxygen atoms is situated above the palladium at a distance that is slightly shorter than the sum of the van der Waals radii (3.1 Å)<sup>[27]</sup> (see the Supporting Information and Figure 2). For example, the distances in [PdCl<sub>2</sub>(**3**)] and [PdCl<sub>2</sub>(**6**)] are 3.058(3) and 2.918(4) Å,

respectively. Thus a weak interaction of the oxygen atom with a d orbital of the palladium is possible. This is also indicated by the HOMO of the optimised structure [PdCl<sub>2</sub>(**3**)] (Figure 3). In addition, a dispersion-driven hydrogen bond, as recently reported between water and Pt<sup>II</sup>,<sup>[28]</sup> could in principle be formed by the orientation of the OH proton towards the Pd centre. We see no indication for such bonding in the calculations, which is to be expected as dispersive interactions are not covered by the CAM-B3LYP functional. Nevertheless, the calculated Pd–O distance of 2.93 Å is in good agreement with that from the X-ray structure.

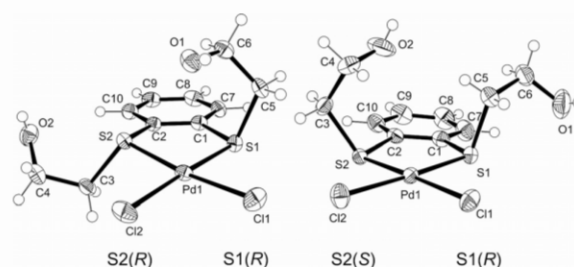


Figure 4. Molecular structures of (*R,R*)-[PdCl<sub>2</sub>(**3**)] and (*S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(**3**)] (thermal ellipsoids at 50%).

However, the two arms are very flexible in solution and can easily switch between the diastereomeric forms. Based on <sup>1</sup>H NMR spectroscopic data, Abel et al. postulated a pyramidal inversion at sulfur in dithioether complexes of Pd<sup>II</sup> in solution.<sup>[12,29]</sup> At low temperatures, they observed signals from two diastereomers – *meso* and DL – which, on warming, coalesced to time-averaged bands. Interestingly, although we dissolved the isolated isomers, we found the same (Table 2). For dichlorido[1,2-bis(2-methylthio)benzene]palladium(II), Abel et al. determined a coalescence temperature of –45 °C and computed an energy barrier of ca. 50 kJ/mol. The coalescence of the signals of [PdCl<sub>2</sub>(**2**)] and [PdCl<sub>2</sub>(**4**)] occurred between –60 and –30 °C, which suggests that the energy barrier is in the same magnitude as that of dichlorido[1,2-bis(2-methylthio)benzene]palladium(II). The other complexes were only poorly soluble in dichloromethane and gave no spectra worthy of evaluation. The diastereomers found at low temperatures are present in unequal abundance with an approximate ratio of 1:4. According to the study mentioned above, the racemate (*anti* conformation) predominates on account of its higher thermodynamic stability. From the number of peaks in the <sup>13</sup>C NMR spectrum of [PdCl<sub>2</sub>(**4**)] (Table 2), it was seen that

Table 2. <sup>13</sup>C NMR chemical shifts [ppm] in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for **2**, **4** (25 °C), [PdCl<sub>2</sub>(**2**)] and [PdCl<sub>2</sub>(**4**)] in two diastereomeric forms (–60 °C).

	<b>2</b>	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>2</b> )] <sup>[a]</sup>	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>2</b> )] <sup>[b]</sup>	<b>4</b>	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>4</b> )] <sup>[a]</sup>	[PdCl <sub>2</sub> ( <b>4</b> )] <sup>[b]</sup>
SC=CS	137.4, 132.7	135.2, 132.5	135.1, 133.0	137.1	135.4	135.3
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O	71.2, 71.1	69.5, 69.4	68.2, 68.2	71.0	69.7	68.4
OCH <sub>3</sub>	58.7, 58.6	58.4, 58.4	58.1, 58.0	58.7	58.4	58.1
SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	33.4, 32.8	42.7, 42.4	44.1, 43.7	32.9	42.9	44.1
CH <sub>3</sub> C	21.0	20.6	20.6	–	–	–

[a] Major species. [b] Minor species.

both diastereomers retain  $\sigma$  and  $C_2$  symmetry, respectively. The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{4})]$  exhibits a lot of overlaps in the range of the  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  protons. Nonetheless, it can be seen from the heteronuclear single quantum coherence (HSQC) NMR spectrum (Figure 5) that the respective  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  protons on the two arms are no longer magnetically equivalent –  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  each give two coupling signals that each relate to two protons. The spectra of asymmetric  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{2})]$ <sup>[19]</sup> support this conclusion. Compared to the carbon resonances of the free ligands, in particular those of  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$  are extremely downfield shifted in  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{2})]$  and  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{4})]$ . These changes are more pronounced than those observed by Drexler et al. for palladium complexes with maleonitrile dithiocrown ethers,<sup>[10]</sup> which indicates the higher complex stability of the aromatic open-chain dithioether complexes.

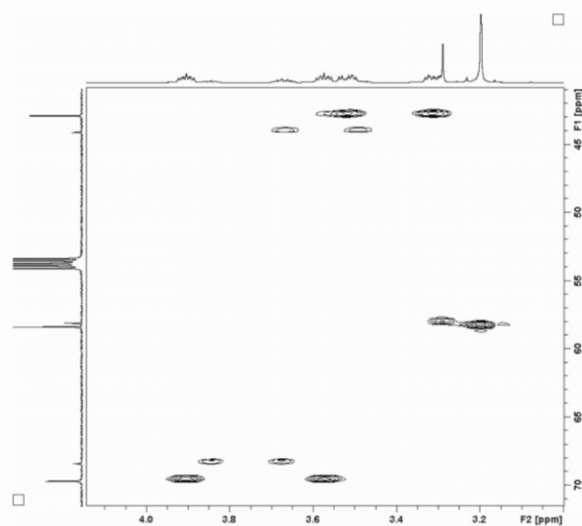


Figure 5. Aliphatic region of the HSQC NMR spectrum of  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{4})]$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  at  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  showing the two diastereomeric species (*meso* and *racemate*).

### Complex Stability Constants

With the help of UV/Vis titration experiments, the stability constants of the  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complexes of  $\mathbf{1-4}$  and  $\mathbf{6}$  were determined (Table 3). The titrations were also adjutant to observe the progress of complex formation. Because complexation is assumed to take place in the aqueous phase or interface in solvent extraction, water was chosen as solvent for all UV/Vis measurements. Figure 6 shows the titration curve of  $\mathbf{3}$  as an example of  $\mathbf{1-4}$ . With excess ligand, the reaction involves a species with a 1:2 (Pd:L) composition. In the presence of a higher metal concentration, this species degrades and forms the more stable  $[\text{PdX}_2(\text{L})]$  complex. Derivative  $\mathbf{6}$  just gives the complex with a 1:1 (Pd:L) composition (Figure 7), and the titration spectra show an isosbestic point.

Table 3. Complex stability constants determined by UV/Vis titration for  $[\text{PdX}_2(\text{L})]$  and  $[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\text{L} = \mathbf{1-4}$  and  $\mathbf{6}$ ) in water ( $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$ ).

L	$\log K_{[\text{PdX}_2(\text{L})]}$	$\log K_{[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}}$
1	$7.98 \pm 0.01$	$5.81 \pm 0.01$
2	$6.01 \pm 0.01$	$5.65 \pm 0.01$
3	$7.99 \pm 0.03$	$5.01 \pm 0.02$
4	$5.97 \pm 0.12$	$4.67 \pm 0.02$
6	$4.74 \pm 0.09$	–

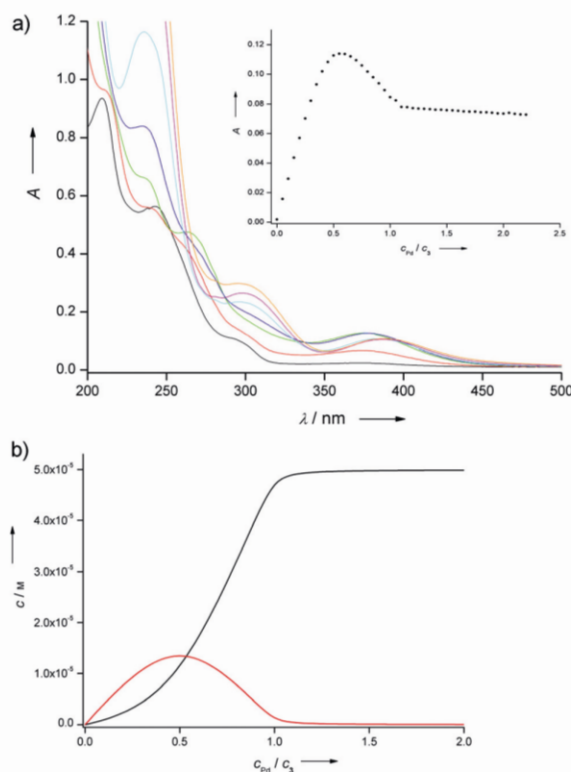


Figure 6. a) UV/Vis absorption spectra of  $\mathbf{3}$  [ $c_0(\mathbf{3}) = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ] in the presence of 0.0 (black), 0.2 (red), 0.5 (green), 0.7 (blue), 1.0 (cyan), 1.5 (magenta) and 2.0 equiv. (orange) of  $\text{Pd}^{\text{II}}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . Inset: titration curve at 375 nm. b) Calculated distribution of  $[\text{Pd}(\mathbf{3})_2]^{2+}$  (red) and  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]$  (black) at various palladium/ligand ratios.

In compliance with the extraction results described below, the stability constant of  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{6})]$  is much smaller than that of  $[\text{PdX}_2(\text{L})]$  ( $\text{L} = \mathbf{1-4}$ ). This can be attributed to the higher electron density on the sulfur atoms in the benzene dithioethers  $\mathbf{1-4}$  in comparison to the maleonitrile dithioether  $\mathbf{6}$ , which has already been shown by the lower oxidation potential of the aromatic compounds. The value is also smaller than the  $\log K$  value of the comparable crown ether complex,<sup>[11]</sup> which is believed to be caused by the higher loss of entropy of the open-chain derivative in the course of complexation. The type of end group has a considerable influence on the  $\log K_{[\text{PdX}_2(\text{L})]}$  values of the aromatic compounds. Complexes with 2-hydroxyethyl end-groups are more stable in water than those with 2-methoxy-

## FULL PAPER

H.-J. Holdt et al.

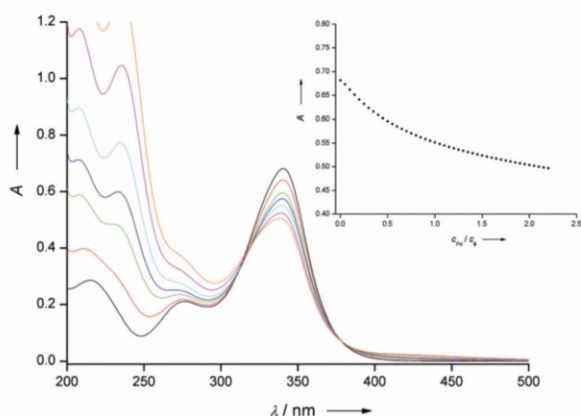


Figure 7. UV/Vis absorption spectra of **6** [ $c_0(\mathbf{6}) = 5 \times 10^{-5}$  M] in the presence of 0.0 (black), 0.2 (red), 0.5 (green), 0.7 (blue), 1.0 (cyan), 1.5 (magenta) and 2.0 equiv. (orange) of  $\text{Pd}^{2+}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . Inset: titration curve at 340 nm.

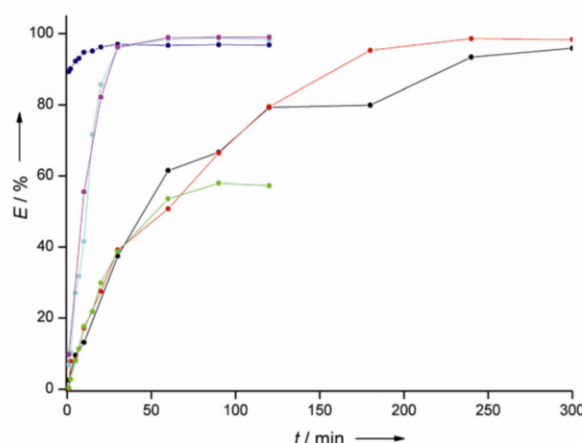


Figure 8. Solvent extraction kinetics of **2** (magenta), **4** (cyan), **5** (blue), **6** (green), dihexyl sulfide (red) and Aloxime® 840 (black) in  $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O} = 1:1$  [ $c(\text{L})_o = 10^{-2}$  M,  $c_0(\text{Pd})_w = 10^{-4}$  M,  $c(\text{Cl})_w = 1.5 \times 10^{-2}$  M]. The extraction yield,  $E$ , was determined by measuring  $c(\text{Pd})_w$  with inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES).

ethyl groups. The  $\log K_{[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}}$  values decrease in the order:  $[\text{Pd}(\mathbf{1})_2]^{2+} > [\text{Pd}(\mathbf{2})_2]^{2+} > [\text{Pd}(\mathbf{3})_2]^{2+} > [\text{Pd}(\mathbf{4})_2]^{2+}$ . Again, compared to ether end-groups, a hydroxy functionality enhances the complex stability in water. Complexes that possess a 4-methylbenzene backbone are more stable than those that contain a benzene backbone.

### Solvent Extraction

We performed solvent extraction batch experiments with the unsaturated dithioethers **1–6** and various reference compounds. All tests were carried out in a chloroform/water system, where the extractant was present in excess in the organic phase. The composition of the aqueous phase, which contained  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , was progressively modified from a model solution closer to industrial conditions. Figure 8 demonstrates the ability of **2**, **4** and **6** to transfer  $\text{Pd}^{\text{II}}$  from the aqueous into the organic phase. Compared to the two industrially used extractants, dihexyl sulfide<sup>[14]</sup> and Aloxime® 840,<sup>[15]</sup> all of our ligands that contain 2-methoxyethyl end-groups establish the extraction equilibrium extremely fast. In particular, **2** and **4**, which show extraction yields near 100% within only 30 min, are very promising new extractants. Ligand **5** formed an insoluble precipitate, which accumulated between the phases and could not be analysed. Thus, although the palladium content of the aqueous phase instantly dropped after contact with **5**, it is unsuitable as an extractant. Surprisingly, **1** and **3** did not extract any  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . This was caused by their high water solubility, revealed by analysing both phases with UV/Vis spectroscopy. Both ligands form palladium complexes, but under the conditions chosen, their concentration in the aqueous phase was high enough to keep the palladium there.

Figure 9 shows the influence of the end groups on the extraction kinetics within a series of 1,2-dithio-4-methylbenzene derivatives. Acyclic **2** was tested in comparison to its crown ether analogue, 4-methylbenzodithio-12-crown-4,<sup>[30]</sup> and nonpolar, acyclic 1,2-bis(methylthio)-4-methylbenzene.<sup>[13]</sup> All of them exhibit very good extraction yields, but the time taken to reach the extraction equilibrium differed widely. The extraction took the longest with nonpolar 1,2-bis(methylthio)-4-methylbenzene. The reaction rate increases according an enhancement of the surface activity in the order of: methyl < 2-methoxyethyl group. 4-Methylbenzodithio-12-crown-4, which possesses a similar polarity to **2**, reacted the fastest. This difference in kinetics can be explained by the rigidity of the crown ether. Compared to open-chain **2**, it features better preorganisation for the complexation of  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . Interestingly the extraction yield of **6** is less than that of **2** and **4**. This correlates with the order of the stability constants of their 1:1  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complexes. UV/Vis spectroscopy has shown that chlorido aqua  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complexes exist in aqueous media with low chloride concentrations.<sup>[31]</sup> Water is a relatively weak electron donor and can be substituted more easily than chloride. Consequently, with an increase of the  $\text{Cl}^-$  concentration,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  becomes the prevailing species. For media that contain a high concentration of hydrochloric acid, such as the streams in PGM refining industries, the extractants used have to be strong enough to compete with  $\text{Cl}^-$  for the complexation of  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . As seen from Figure 10, there is a huge difference in the extraction performance between **2**, **4** and **6**. The extraction yield of **6** dramatically decreases even on the addition of very small quantities of HCl. At a concentration of 0.26 M HCl, **6** extracts almost no  $\text{Pd}^{\text{II}}$  at all. The same trend is observed with the corresponding crown ether maleonitriledithio-12-crown-4,<sup>[32]</sup> although it is shifted to higher HCl concentrations. As it is more preorganised, the crown ether is a

stronger chelating agent than open-chain **6**. However, utilising HCl concentrations higher than 1 M also depressed the extraction yield to negligible values. In contrast, **2** and **4** constantly exhibit extraction yields near 100% even at extremely high HCl concentrations. This is in accord with their higher complex stability constants.

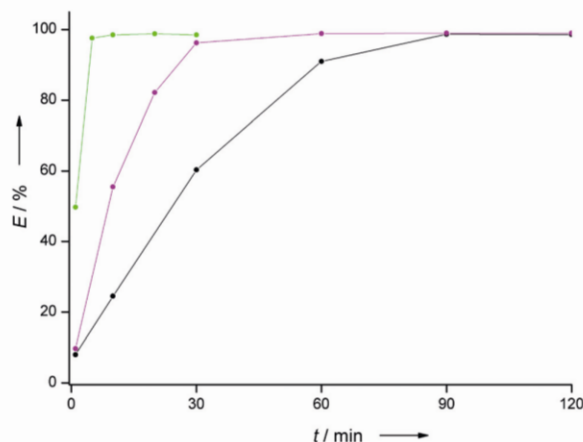


Figure 9. Solvent extraction kinetics of **2** (magenta), 4-methylbenzodithio-12-crown-4 (green) and 1,2-bis(methylthio)-4-methylbenzene (black) in  $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O} = 1:1$  [ $c(\text{L})_0 = 10^{-2}$  M,  $c_0(\text{Pd})_{\text{w}} = 10^{-4}$  M,  $c(\text{Cl})_{\text{w}} = 1.5 \times 10^{-2}$  M].  $E$  was determined by measuring  $c(\text{Pd})_{\text{w}}$  with ICP OES.

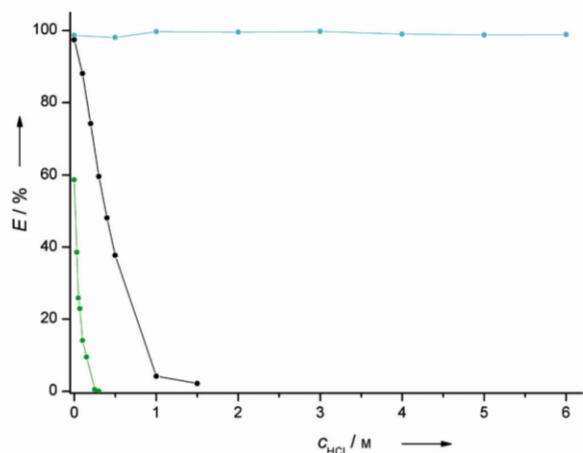


Figure 10. Dependency of the  $E$  value of maleonitriledithio-12-crown-4 (black), **2** (red), **4** (cyan) and **6** (green) on the HCl concentration added to the aqueous phase [ $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O} = 1:1$ ,  $c(\text{L})_0 = 10^{-2}$  M,  $c_0(\text{Pd})_{\text{w}} = 10^{-4}$  M,  $c_0(\text{Cl})_{\text{w}} = 1.5 \times 10^{-2}$  M].  $E$  was determined by measuring  $c(\text{Pd})_{\text{w}}$  with ICP OES.

Figure 11 demonstrates the capability of **4** under conditions close to praxis. We extracted a solution, which was obtained by leaching an automotive catalyst with aqua regia followed by 1:1 dilution with water. In addition to an HCl concentration of nearly 4.5 M, this solution did not only contain a higher concentration of  $\text{Pd}^{\text{II}}$  but also  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  and  $\text{Rh}^{\text{III}}$ , as well as a number of base metals, partially in 10-fold excess. The selectivity of **4** was found to be excellent.

The organic phase contained 133 mg/L palladium, whereas the concentration of all the other metals was smaller than 0.2 mg/L. This experiment also demonstrates the redox stability of the system under strongly oxidising conditions.

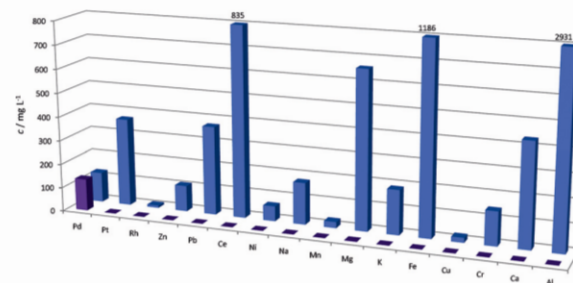


Figure 11. Solvent extraction batch experiment with a solution obtained by leaching an automotive catalyst with aqua regia (subsequent dilution with the same volume of water) and **4** in chloroform. The composition of the feed solution (blue) and organic phase (purple) was determined with ICP OES [ $c(\mathbf{4})_0 = 10^{-2}$  M,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3 = 1:1$ ].

## Conclusions

A new series of chelating ligands for the selective coordination of  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , based on dithiomaleonitrile, dithiobenzene and dithiotoluene, has been designed and synthesised. They have a simple one-pot synthesis and a high stability towards oxidation, which makes them interesting for applications in solvent-extraction industries. The varying electron-withdrawing effect of the backbones does not only influence the electrochemical properties, as shown by the voltammetric measurements, UV/Vis spectra and DFT calculations, but also the complex stability and the kind of complex formed in solution. The dithiomaleonitrile-based compounds are weaker ligands and form only 1:1 ( $\text{Pd}:\text{L}$ ) complexes, whereas aromatic **1–4** also build species of 1:2 composition.

In batch experiments, **2** and **4** particularly showed the capability to be used as solvent extractants. They are based on 1,2-dithio-4-methylbenzene and *o*-dithiobenzene, respectively, and contain 2-methoxyethyl arms. It was shown that the control of the polarity by the end groups had a big impact on the equilibrium times. Compared to conventionally used extractants such as dihexyl sulfide or hydroximes, our ligands had drastically increased reaction rates. The influence of varying the backbones of our ligands on the complex stability is reflected in a dramatic disparity of the extraction performance in the presence of chloride.

For an application in industry, it is important that the extractant is cheap to produce, very stable against oxidation and able to extract  $\text{Pd}^{\text{II}}$  from a medium that has a high hydrochloric acid content. On the other hand, the complex formed should not be too stable to enable fast elution. These criteria are perfectly met by **4**, which renders it the extractant of choice. We demonstrated the high potential of **4** by selectively extracting  $\text{Pd}^{\text{II}}$  from a solution of a leached automotive catalyst, which also contained a high concentration of other PGMs, base metals and hydrochloric acid.

## FULL PAPER

H.-J. Holdt et al.

## Experimental Section

**General:** All reactions were carried out in dry solvents under an argon atmosphere. Melting points (m.p.) were measured with a capillary. NMR spectra of 1–6 were recorded with a Bruker Avance-300 spectrometer. The  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts are reported relative to the signal of  $\text{Me}_4\text{Si}$  ( $\delta = 0$  ppm) and the  $^{13}\text{C}$  NMR chemical shifts relative to the solvent signal of  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77$  ppm). The assignments of the NMR signals were confirmed by 2D HMBC and HMQC NMR experiments. IR spectra were recorded with a Thermo Nicolet NEXUS FTIR instrument. UV/Vis spectroscopic measurements were performed with a Perkin–Elmer Lambda 950 spectrophotometer using quartz cuvettes. The EI MS spectra were recorded using a Thermo Quest SSQ 710 spectrometer. HRMS spectra of the complexes were measured with an Agilent 1200 series HPLC coupled with a 6210 ESI-TOF-MS using electrospray ionisation. Elemental analyses (C, H, N, S) of 1–6 were performed with an Elementar Vario EL elemental analyser and those of the complexes with an Elementar Vario Micro Cube and Thermo Finnigan EA 1112 series elemental analyser. The Pd content of  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  was determined by diluting the complex (1 mg) in 65%  $\text{HNO}_3$  (1 mL) and measuring with an Optima 5300 DV ICP OES instrument from Perkin–Elmer ( $\lambda = 340.458$  nm).

**General Procedure for the Synthesis of 1–4:** Benzene-1,2-dithiol or toluene-3,4-dithiol (9.5 mmol) in ethanol (3 mL) was added to a solution of sodium (20 mmol) in ethanol (21 mL). The resulting solution was heated under reflux, and 2-bromoethanol or 2-chloroethyl methyl ether (20 mmol) was added. The solution was stirred under reflux for 15 h. The precipitate was removed, and the solvent was evaporated. The yellow, oily residue was purified by column chromatography on silica gel using chloroform as an eluent to afford 1, 2 and 4 as colourless oils and 3 as white crystals.

**1,2-Bis(2-hydroxyethylthio)-4-methylbenzene (1):** Yield: 2.16 g (93%);  $R_f = 0.12$  ( $\text{CHCl}_3$ );  $n_D^{20} = 1.621$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 7.32$  [d,  $^3J(\text{H,H}) = 8$  Hz, 1 H, CHCHCS], 7.21 (s, 1 H, CCHCS), 7.01 [d,  $^3J(\text{H,H}) = 8.0$  Hz, 1 H, CCHCH], 3.73 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ], 3.67 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.7$  Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ], 3.12 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.7$  Hz, 2 H,  $\text{SC}^{\text{H}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ], 3.07 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.7$  Hz, 2 H,  $\text{SC}^{\text{H}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ], 2.65 (br. s, 2 H, OH), 2.32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 138.1$  ( $\text{CH}_3\text{CCH}$ ), 137.5 ( $\text{CHC}^{\text{H}}\text{S}$ ), 132.5 ( $\text{CHC}^{\text{H}}\text{S}$ ), 132.1 ( $\text{CHCHCS}$ ), 131.1 ( $\text{CCHCS}$ ), 128.4 ( $\text{CCHCH}$ ), 60.0 ( $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ), 59.8 ( $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ), 38.5 ( $\text{SC}^{\text{H}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ), 37.7 ( $\text{SC}^{\text{H}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ) ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3383$  (O–H), 2921 (C–H), 2873 (C–H), 1459 (C–C), 1063 (C–OH), 1039 (C–OH), 1012 (C–OH)  $\text{cm}^{-1}$ . UV/Vis ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{(\text{max})}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dcm}^{-1}$ ) = 296 (1720), 247 (11704), 216 (22061) nm. MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 244 (45)  $[\text{M}]^+$ , 200 (75)  $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OS}_2]^+$ , 167 (100)  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{OS}]^+$ , 91 (65)  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$  (244.37): calcd. C 53.97, H 6.60, S 26.24; found C 54.01, H 6.57, S 26.08.

**1,2-Bis(2-methoxyethylthio)-4-methylbenzene (2):** Yield: 2.38 g (92%);  $R_f = 0.80$  ( $\text{CHCl}_3$ );  $n_D^{20} = 1.575$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 7.26$  [d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.9$  Hz, 1 H, CHCHCS], 7.13 (s, 1 H, CCHCS), 6.96 [d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.9$  Hz, 1 H, CCHCH], 3.53–3.63 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ), 3.38 (s, 3 H,  $\text{OC}^{\text{H}}\text{H}_3$ ), 3.35 (s, 3 H,  $\text{OC}^{\text{H}}\text{H}_3$ ), 3.04–3.13 (m, 4 H,  $\text{SC}^{\text{H}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ), 2.31 (s, 3 H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 137.7$  ( $\text{CH}_3\text{CCH}$ ), 137.2 ( $\text{CHC}^{\text{H}}\text{S}$ ), 132.5 ( $\text{CHC}^{\text{H}}\text{S}$ ), 130.9 ( $\text{CHCHCS}$ ), 129.6 ( $\text{CCHCS}$ ), 127.3 ( $\text{CCHCH}$ ), 71.0 ( $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ), 70.9 ( $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ), 58.7 ( $\text{OC}^{\text{H}}\text{H}_3$ ), 58.6 ( $\text{OC}^{\text{H}}\text{H}_3$ ), 33.2 ( $\text{SC}^{\text{H}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ), 32.5 ( $\text{SC}^{\text{H}}\text{H}_2\text{CH}_2$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ) ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2980$  (C–H), 2924 (C–H), 2876 (C–H), 2823 (C–H), 2808 (C–H), 1459 (C–C), 1114 (C–O), 1095 (C–O), 1040 (C–O)  $\text{cm}^{-1}$ . UV/Vis ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{(\text{max})}$

( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dcm}^{-1}$ ) = 298 (1927), 248 (10224), 216 (18856) nm. MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 272 (43)  $[\text{M}]^+$ , 214 (36)  $[\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{OS}_2]^+$ , 167 (100)  $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OS}]^+$ , 91 (65)  $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ .  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$  (272.42): calcd. C 57.32, H 7.40, S 23.54; found C 57.11, H 7.45, S 23.64.

**1,2-Bis(2-hydroxyethylthio)benzene (3):** Yield: 2.19 g (94%);  $R_f = 0.11$  ( $\text{CHCl}_3$ ); m.p. 84.5–86.0 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 7.38$ –7.43 (m, 2 H, CHCHCS), 7.18–7.24 (m, 2 H, CHCHCH), 3.72 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.7$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ], 3.12 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.7$  Hz, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ], 2.58 (s, 2 H, OH) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 136.8$  (CHCS), 130.9 (CHCHCS), 127.5 (CHCHCH), 59.9 ( $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ), 37.8 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ) ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3329$  (O–H), 3250 (O–H), 2971 (C–H), 2954 (C–H), 2923 (C–H), 2873 (C–H), 1449 (C–C), 1057 (C–OH), 1039 (C–OH), 1023 (C–OH), 1008 (C–OH)  $\text{cm}^{-1}$ . UV/Vis ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{(\text{max})}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dcm}^{-1}$ ) = 297 (1535), 246 (10108), 214 (16574) nm. MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 230 (32)  $[\text{M}]^+$ , 186 (26)  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{OS}_2]^+$ , 167 (35)  $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OS}]^+$ , 153 (100)  $[\text{C}_8\text{H}_9\text{OS}]^+$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$  (230.34): calcd. C 52.14, H 6.13, S 27.84; found C 52.10, H 6.10, S 27.75.

**1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzene (4):** Yield: 2.34 g (95%);  $R_f = 0.93$  ( $\text{CHCl}_3$ );  $n_D^{20} = 1.583$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 7.31$ –7.36 (m, 2 H, CHCHCS), 7.13–7.19 (m, 2 H, CHCHCH), 3.59 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ], 3.37 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.11 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 6.8$  Hz, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ] ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 136.9$  (CHCS), 129.5 (CHCHCS), 126.6 (CHCHCH), 70.9 ( $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ), 58.7 ( $\text{OCH}_3$ ), 32.7 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ) ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2980$  (C–H), 2925 (C–H), 2877 (C–H), 2824 (C–H), 2808 (C–H), 1446 (C–C), 1114 (C–O), 1094 (C–O), 1042 (C–O)  $\text{cm}^{-1}$ . UV/Vis ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{(\text{max})}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dcm}^{-1}$ ) = 300 (1310), 247 (9203), 214 (15695) nm. MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 258 (44)  $[\text{M}]^+$ , 200 (54)  $[\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OS}_2]^+$ , 167 (60)  $[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OS}]^+$ , 153 (100)  $[\text{C}_8\text{H}_9\text{OS}]^+$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$  (230.34): calcd. C 55.78, H 7.02, S 24.81; found C 55.68, H 6.99, S 24.92.

**General Procedure for the Synthesis of 5 and 6:** A suspension of disodium (*Z*)-dicyanoethene-1,2-dithiolate (45 mmol) and a spatula tip of sodium iodide in acetone (80 mL) was heated. 2-Bromoethanol or 2-chloroethyl methyl ether (91 mmol) was added. The suspension was heated under reflux and stirred for 20 h. The precipitate was removed, and the solvent was evaporated. The residue was dissolved in chloroform and washed with water. The organic layer was dried with anhydrous  $\text{MgSO}_4$ , and the solvents evaporated to dryness to yield a yellow solid, which was purified by recrystallisation from diethyl ether to afford 5 as light brownish and 6 as colourless crystals.

**(Z)-1,2-Bis(2-hydroxyethylthio)ethene-1,2-dicarbonitrile (5):** Yield: 0.94 g (43%);  $R_f = 0.03$  ( $\text{CHCl}_3$ ); m.p. 67.5–68.5 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 3.92$  [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.7$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ], 3.32 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.7$  Hz, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ], 2.04 (s, 2 H, OH) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 121.8$  (C=C), 112.2 (CN), 61.3 ( $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ), 37.8 ( $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ) ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3325$  (O–H), 2210 (C≡N), 2001 (C≡N), 1492 (C=C), 1061 (C–OH), 1014 (C–OH), 999 (C–OH)  $\text{cm}^{-1}$ . UV/Vis ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{(\text{max})}$  ( $\epsilon$ ,  $\text{mol}^{-1}\text{dcm}^{-1}$ ) = 341 (13902), 275 (4450), 216 (5896) nm. MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 230 (20)  $[\text{M}]^+$ , 169 (13)  $[\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_2]^+$ , 159 (19)  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NOS}_2]^+$ , 45 (100)  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]^+$ .  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$  (230.30): calcd. C 41.72, H 4.38, N 12.16, S 27.84; found C 41.81, H 4.32, N 12.21, S 27.79.

**(Z)-1,2-Bis(2-methoxyethylthio)ethene-1,2-dicarbonitrile (6):** Yield: 0.76 g (31%);  $R_f = 0.660$  ( $\text{CHCl}_3$ ); m.p. 36.3–37.2 °C.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta = 3.66$  [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.9$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{C}^{\text{H}}\text{H}_2\text{O}$ ], 3.39 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.32 [t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.9$  Hz, 4 H,  $\text{SCH}_2\text{CH}_2$ ] ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$

## Complexation of Palladium(II) with Unsaturated Dithioethers



= 121.1 (C=C), 112.1 (CN), 70.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 59.0 (OCH<sub>3</sub>), 34.8 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2212 (C=N), 2002 (C=N), 1504 (C=C), 1109 (C-O), 1040 (C-O) cm<sup>-1</sup>. UV/Vis (H<sub>2</sub>O):  $\lambda_{(\max)}$  ( $\epsilon$ , mol<sup>-1</sup> d cm<sup>-1</sup>) = 340 (13902), 276 (4255), 215 (5803) nm. MS (70 eV): *m/z* (%) = 258 (21) [M]<sup>+</sup>, 199 (4) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 59 (54) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 45 (100) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (258.35): calcd. C 46.49, H 5.46, N 10.84, S 24.82; found C 46.55, H 5.49, N 10.93, S 24.85.

**General Procedure for the Synthesis of [PdCl<sub>2</sub>(L)] (L = 1–6):** The ligands (0.11 mmol) were dissolved in MeOH (5 mL) and a solution of Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (0.1 mmol) in MeOH (15 mL) was added. This solution was allowed to stand at 5 °C for 4 d. The orange precipitate formed was collected by filtration and washed with MeOH. The single crystals of the complexes that occurred in the (*R,S*)-form were prism-shaped, whereas those that occurred as a racemate were needle-shaped.

**Dichlorido[1,2-bis(2-hydroxyethylthio)-4-methylbenzene]palladium(II) [PdCl<sub>2</sub>(1)]:** Yield: 0.20 g (47%); m.p. 163.0–164.7 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3474 (O–H), 3428 (O–H), 1070 (C–OH), 1020 (C–OH), 1005 (C–OH) cm<sup>-1</sup>. FIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 325 (Pd–Cl) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>ClO<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> [M – Cl]<sup>+</sup> 374.9310, 386.9304; found 384.9304, 386.9293. C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> (421.67): calcd. C 31.33, H 3.82, Pd 25.24, S 15.21; found C 31.42, H 3.82, Pd 25.14, S 15.34.

**Dichlorido[1,2-bis(2-methoxyethylthio)-4-methylbenzene]palladium(II) [PdCl<sub>2</sub>(2)]:** Yield: 0.23 g (52%); m.p. 113.3–115.5 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1114 (C–O), 1097 (C–O), 1043 (C–O) cm<sup>-1</sup>. FIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 326 (Pd–Cl) cm<sup>-1</sup>. HRMS (ESI): calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub>Na [M + Na]<sup>+</sup> 470.9208, 472.9198; found 470.9211, 472.9201; calcd. for C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ClO<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> [M – Cl]<sup>+</sup> 412.9624, 414.9617; found 412.9629, 414.9624. C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> (449.73):

calcd. C 34.72, H 4.48, Pd 23.66, S 14.26; found C 34.87, H 4.41, Pd 23.96, S 14.22.

**Dichlorido[1,2-bis(2-hydroxyethylthio)benzene]palladium(II) [PdCl<sub>2</sub>(3)]:** Yield: 0.30 g (73%); m.p. 199.5 (needles), 203.5 °C (prisms). IR (KBr): (needles)  $\tilde{\nu}$  = 3387 (O–H), 3347 (O–H), 1077 (C–OH), 1052 (C–OH), 1012 (C–OH), 1005 (C–OH) cm<sup>-1</sup>. IR (KBr): (prisms)  $\tilde{\nu}$  = 3452 (O–H), 1073 (C–OH), 1066 (C–OH), 1020 (C–OH), 1006 (C–OH). FIR (ATR): (needles)  $\tilde{\nu}$  = 321 cm<sup>-1</sup> (Pd–Cl); FIR (ATR): (prisms)  $\tilde{\nu}$  = 326 cm<sup>-1</sup> (Pd–Cl). HRMS (ESI): calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>ClO<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> [M – Cl]<sup>+</sup> 370.9153, 372.9147; found 370.9155, 372.9141. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> (407.65): calcd. C 29.46, H 3.46, Pd 26.10, S 15.73; found C 29.39, H 3.43, Pd 26.11, S 15.63.

**Dichlorido[1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene]palladium(II) [PdCl<sub>2</sub>(4)]:** Yield: 0.26 g (60%); m.p. 174.2–176.5 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1116 (C–O), 1096 (C–O), 1042 (C–O) cm<sup>-1</sup>. FIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 320 cm<sup>-1</sup> (Pd–Cl). HRMS (ESI): calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClO<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> [M – Cl]<sup>+</sup> 398.9467, 400.9460; found 398.9478, 400.9472. C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> (435.70): calcd. C 33.08, H 4.16, Pd 24.42, S 14.72; found C 33.22, H 4.11, Pd 24.27, S 14.65.

**Dichlorido[(*Z*)-1,2-bis(2-methoxyethylthio)-1,2-dicyanoethene]palladium(II) [PdCl<sub>2</sub>(6)]:** Yield: 0.27 g (63%); m.p. 141.0–148.0 °C. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2233 (C=N), 1566 (C=C), 1114 (C–O), 1075 (C–O) cm<sup>-1</sup>. FIR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 325 cm<sup>-1</sup> (Pd–Cl). HRMS (ESI): calcd. for C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> [M – H<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup> + Pd<sup>2+</sup> + e<sup>-</sup>]<sup>-</sup> 577.7546; found 577.7653. C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PdS<sub>2</sub> (435.66): calcd. C 27.57, H 3.24, N 6.43, Pd 24.43, S 14.72; found C 27.80, H 3.30, N 6.38, Pd 24.23, S 14.60.

**X-ray Structure Determination and Refinement:** Suitable crystals for single-crystal X-ray diffraction were mounted on a glass fibre and placed in the cryosystem of the diffractometer. Crystals of **5**, **6**,

Table 4. Crystal data and structure refinement for **3**, **5** and **6**.

	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Empirical formula	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	230.33	230.30	258.35
Crystal description	needle	needle	block
Crystal colour	colourless	colourless	colourless
Crystal size [mm]	1.30. 0.29. 0.21	1.00. 0.40. 0.10	0.500. 0.347. 0.240
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Unit cell dimensions			
<i>a</i> [Å]	8.7515(10)	23.290(3)	7.9106(15)
<i>b</i> [Å]	9.5547(16)	4.8885(2)	8.5343(17)
<i>c</i> [Å]	12.8493(17)	21.742(2)	10.803(2)
$\alpha$ [°]	90	90	97.441(16)
$\beta$ [°]	90	121.683(8)	100.640(15)
$\gamma$ [°]	90	90	113.250(15)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1074.4(3)	2106.4(3)	641.8(2)
<i>Z</i>	4	8	2
$\rho_{\text{calcd}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.424	1.452	1.337
<i>F</i> (000)	488	960	272
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.466	0.481	0.403
<i>T</i> <sub>max</sub> / <i>T</i> <sub>min</sub>	0.8308/0.8298	0.7924/0.5261	0.8843/0.8852
2 $\theta$ <sub>max</sub> (°)	50.26	50.00	50.00
Collected reflections	6884	9388	4207
Independent reflections	1906	1836	2133
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0682	0.0621	0.0580
Reflections with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	1704	1682	1506
Parameters	134	157	146
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0307/0.0698	0.0490/0.1214	0.0370/0.0870
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0348/0.0713	0.0528/0.1240	0.0545/0.0911
Min./max. Δρ [10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]	-0.270/0.166	-0.328/0.484	-0.336/0.207
Goof	0.972	1.133	0.895

## FULL PAPER

H.-J. Holdt et al.

Table 5. Crystal data and structure refinement for the palladium complexes.

	[PdCl <sub>2</sub> (1)] <sup>[a]</sup>	[PdCl <sub>2</sub> (2)] <sup>[a]</sup>	[PdCl <sub>2</sub> (3)] <sup>[a]</sup>	[PdCl <sub>2</sub> (3)] <sup>[b]</sup>	[PdCl <sub>2</sub> (4)] <sup>[b]</sup>	[PdCl <sub>2</sub> (6)] <sup>[b]</sup>
Empirical formula	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PdS <sub>2</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	421.66	449.71	407.63	407.63	435.68	435.65
Crystal description	prism	block	prism	needle	needle	needle
Crystal colour	orange	orange	orange	orange	yellow	brown
Crystal size [mm]	0.500×0.325×0.175	0.340×0.253×0.190	0.400×0.350×0.260	0.900×0.338×0.040	1.100×0.457×0.110	1.64×0.11×0.05
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Cc</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Unit cell dimensions						
<i>a</i> [Å]	7.9338(7)	11.3469(5)	8.0445(6)	8.6545(12)	10.6170(12)	12.0070(18)
<i>b</i> [Å]	15.8975(11)	11.2729(3)	14.1803(9)	19.1338(19)	23.048(2)	7.5194(7)
<i>c</i> [Å]	12.1618(12)	14.6773(7)	12.5617(10)	8.4479(11)	8.5484(10)	17.959(3)
<i>a</i> [°]	90	90	90	90	90	90
<i>b</i> [°]	101.248(7)	111.894(3)	103.541(6)	103.469(11)	128.125(8)	108.651(11)
<i>γ</i> [°]	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1504.5(2)	1742.00(12)	1393.12(18)	1360.4(3)	1645.5(3)	1536.3(4)
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	4
<i>ρ</i> calcd. [g cm <sup>-3</sup> ]	1.862	1.715	1.944	1.990	1.759	1.884
<i>F</i> (000)	840	904	808	808	872	864
<i>μ</i> [mm <sup>-1</sup> ]	1.856	1.609	2.001	2.049	1.700	1.825
<i>T</i> <sub>max</sub> / <i>T</i> <sub>min</sub>	0.6090/0.6035	0.8136/0.5766	0.5429/0.5351	0.7702/0.7684	0.6621/0.6580	0.7762/0.7745
2 <i>θ</i> <sub>max</sub> [°]	58.82	50.00	50.00	50.00	55.00	58.90
Collected reflections	12184	21912	8893	8706	6827	9461
Indep. reflections	3447	3057	2454	2396	3537	2699
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0589	0.0568	0.0472	0.0635	0.0328	0.0628
Reflections with <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	3138	2752	2264	1979	3400	2246
Parameters	167	182	197	161	191	196
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0425/0.1100	0.0523/0.1108	0.0191/0.0472	0.0241/0.0511	0.0254/0.0650	0.0352/0.0732
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0461/0.1120	0.0576/0.1129	0.0218/0.0481	0.0333/0.0529	0.0264/0.0653	0.0466/0.0759
Min./max. Δ <i>ρ</i> [10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]	-1.240/0.796	-0.883/0.879	-0.493/0.513	-0.753/0.794	-0.591/0.495	-0.668/1.663
GoodF	1.082	1.209	1.035	0.955	1.046	1.032

[a] (*R,S*)-configuration of the sulfur atoms. [b] (*R,R*) and (*S,S*)-configuration of the sulfur atoms.

(*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(2)] and (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(3)] were selected under perfluoroether oil (perfluoropolyalkyl ether, viscosity 1600 cSt). The X-ray data were collected with an Imaging Plate Diffraction System IPDS-2 (STOE) at 210 K with graphite-monochromated Mo-*K*<sub>α</sub> radiation (*λ* = 0.71073 Å). Spherical absorption corrections were applied for 3, 6, (*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(1)], (*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(3)] and (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(3)], (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(4)] and (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(6)]. A numerical absorption correction was performed for 5 and (*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(2)]. The structures were solved by direct methods using the program SHELXS<sup>[33]</sup> and refined against *F*<sup>2</sup> with full-matrix least-squares techniques using the program SHELXL-97.<sup>[34]</sup> All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. In (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(4)], two atoms (O2, C5) were disordered, exhibiting two split positions with occupancies of 70 and 30%. The hydrogen atoms of the hydroxy groups in all structures, and the carbon-bound hydrogen atoms in 5, (*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(3)] and (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(6)] were localised from difference Fourier maps, the *U*<sub>iso</sub>(H) values were set to 1.2 *U*<sub>eq</sub>(C,O) or 1.5 *U*<sub>eq</sub>(C<sub>methyl</sub>). The carbon hydrogen atoms in 3, 6, (*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(1)], (*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(2)], (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(3)] and (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(4)], as well as the hydrogen atoms of the methyl groups [C(5)H<sub>3</sub> and C(8)H<sub>3</sub>] in (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(6)] were calculated in their expected positions and refined using a riding model with *d*(C–H) = 0.93 Å (aromatic), 0.97 Å (methylene) or 0.96 Å (methyl) and *U*<sub>iso</sub>(H) = 1.2 *U*<sub>eq</sub>(C<sub>ar</sub>C<sub>methylene</sub>) or *U*<sub>iso</sub>(H) = 1.5 *U*<sub>eq</sub>(C<sub>methyl</sub>). Intermolecular hydrogen bonds appear in the crystal structures of [PdCl<sub>2</sub>(1)]

and [PdCl<sub>2</sub>(3)]. To visualise the structures, the graphic program ORTEP<sup>[35]</sup> was used. Experimental details and the crystallographic data are reported in Table 4 for the ligands, and Table 5 for [PdCl<sub>2</sub>(L)].

CCDC-834567 (for 3), -834562 (for 5), -834568 (for 6), -834566 {for (*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(1)]}, -834564 {for (*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(2)]}, -834565 {for (*R,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(3)]}, -834569 {for (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(3)]}, -834563 {for (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(4)]} and -834570 {for (*R,R,S,S*)-[PdCl<sub>2</sub>(6)]} contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

**Voltammetric Measurements:** Electrochemical measurements were performed with a PGSTAT302N electrochemical analyser (Metrohm) and cell stand C2 (Bioanalytical Systems) using a platinum disc working electrode (2 mm<sup>2</sup>), a platinum wire auxiliary electrode and an anhydrous Ag/Ag<sup>+</sup> reference electrode. The experiments were performed using degassed MeCN solutions with 0.1 M [nBu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] as the supporting electrolyte at a scan rate of 100 mV/s, and the ferrocene/ferrocinium couple as an internal reference. All potentials are given vs. Fc/Fc<sup>+</sup> = 85 mV, peak separation 71 mV, Δ*E*<sub>p</sub> = 1.01.

**DFT Calculations:** All calculations were carried out using the Gaussian09<sup>[23]</sup> programme package. We used the LANL2DZ<sup>[24]</sup> basis set and the CAM-B3LYP<sup>[24]</sup> functional. For 3, 6 and [PdCl<sub>2</sub>(3)], geometry optimisation was carried out starting from the experimental crystal structure. For the optimised geometries, ESP-derived charges

were calculated according to the Merz–Singh–Kollman scheme,<sup>[6]</sup> where an atomic radius of 1.63 Å was used for Pd. The same set of calculations was carried out for the corresponding cations of all three compounds. For **3**, also excited state energies and the respective oscillator strength were obtained by the time-dependent DFT<sup>[37]</sup> approach using the same functional and basis set.

**NMR Experiments on [PdCl<sub>2</sub>(**2**)] and [PdCl<sub>2</sub>(**4**)]:** The measurements were performed with a Bruker AVANCE 600 spectrometer operating at <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C frequencies of 600.24 and 150.94 MHz, respectively. All spectra were recorded and processed using BRUKER standard software (TOPSPIN 2.1). Typical numbers of scans were 16 for <sup>1</sup>H and 1024 for <sup>13</sup>C NMR spectra. For low-temperature measurements, a BVT 3200 variable-temperature unit was used. The internal thermocouple was calibrated using an external Pt100 thermocouple, which was applied at the same position in the probe where the sample (NMR tube) is usually located. The chemical shifts are reported relative to the solvent signal of dichloromethane: <sup>1</sup>H NMR δ(<sup>1</sup>H) = 5.31 ppm and <sup>13</sup>C NMR δ(<sup>13</sup>C) = 53.7 ppm. The other complexes were not soluble enough to give spectra worthy of evaluation.

**Determination of the Complex Stability Constants:** The UV/Vis spectra were recorded with a Perkin–Elmer Lambda 950 spectrophotometer using sealed quartz cuvettes. Titrations were carried out starting with 1–6 (2 mL, *c* = 5 × 10<sup>−5</sup> M) and adding palladium solutions (1000 ppm palladium absorption standard solution in 5% w/w HCl from Sigma–Aldrich diluted to *c* = 5 × 10<sup>−4</sup> M) in 10 μL steps every 5 minutes with a Metrohm 805 Dosimat connected to a 846 Dosing Interface. Deionised water (Elga, Purelab ultra) was used as the solvent.

**Solvent Extraction Experiments and ICP OES:** All solvent extraction batch experiments were carried out at room temperature. Equal volumes of the aqueous and organic (10<sup>−2</sup> M ligand in CHCl<sub>3</sub> uvasol from Merck) phases were mixed with a Heidolph Multi Reax vibrating shaker (ca. 1900 rpm) and separated by centrifugation. The metal content of the aqueous phase was determined before and after the extraction with an Optima 5300 DV ICP OES from Perkin–Elmer. To prepare the model solutions, a 1000 ppm palladium absorption standard solution in 5% (w/w) HCl from Sigma–Aldrich and 30% (w/w) suprapur hydrochloric acid from Merck were diluted. The solution of the automotive catalyst was obtained by leaching the monolith (1 kg) with heating with aqua regia (2 L) until the evolution of the gas was finished. Afterwards it was diluted with the same volume of deionised water (Elga, Purelab ultra). The oxidation potential of this solution was 1.05 V (vs. SHE). For the measurement of the organic samples, it was necessary to mix chloroform with water with the help acetic acid to obtain one phase. In this way it was possible to use an aqueous stock solution to prepare the standards and carry out the calibration in the same matrix as the samples. On this account, the organic (1.5 mL, sample or pure CHCl<sub>3</sub>) was added to the aqueous solution (1.5 mL, pure water or aqueous standard solution respectively) and mixed with suprapur glacial acetic acid (7 mL, Merck). This was measured using a GemCone nebuliser and a baffled cyclonic spray chamber. The measurement of the aqueous samples was performed with a cross-flow nebuliser and a Rytan Scott spray chamber.

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): Scheme for the attribution of the NMR resonances of **1–4**, additional crystallographic data and all X-ray structures, more information about orbitals, ESP charges and excited states, NMR spectra and data for the complexes, calculation of the complex stability constants, UV/Vis absorption spectra and titration curves of **1**, **2** and **4**, list of wavelengths chosen for the determination of the metal content by ICP OES.

## Acknowledgments

We thank the Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen “Otto von Guericke” e.V. (AIF) and ReMetall Drochow GmbH for financial support and Cognis for the supply of Aloxime® 840. Special thanks are due to Dr. Christine Fischer (Leibniz Institute for Catalysis, University of Rostock) for MS measurements, Sigrid Imme (Technische Universität Berlin), and Sylvia Pirok (Max Planck Institute of Colloids and Interfaces) for the elementary analyses of the palladium complexes.

- [1] C. Hagelüken, M. Buchert, H. Stahl, in: *Stoffströme der Platingruppenmetalle* (Ed.: C. Hagelüken), GDMB Medienverlag, Clausthal-Zellerfeld, Germany, 2005, pp. 1–16.
- [2] F. Bernardis, R. A. Grant, D. C. Sherrington, *React. Funct. Polym.* 2005, 65, 205–217.
- [3] G. P. Demopoulos, *Can. Min. Metall. Bull.* 1989, 82, 165–171.
- [4] M. J. Cleare, R. A. Grant, P. Charlesworth, *Extr. Metall.* 81, *Pap. Symp.* 1981, 5, 34–41.
- [5] a) V. V. Yakshin, O. M. Vil'kova, I. G. Tananaev, B. F. Myasoev, *Russ. J. Gen. Chem.* 2011, 81, 1966–1971; b) S. Katsuta, Y. Yoshimoto, M. Okai, Y. Takeda, K. Bessho, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 12735–12740; c) A. Cieszyńska, M. Wisniewski, *Sep. Purif. Technol.* 2011, 80, 385–389; d) Y. Baba, Y. Kanai, S. Kanemaru, T. Oshima, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2010, 17, 195–207; e) M. Regel-Rosocka, M. Wisniewski, A. Borowiak-Resterna, A. Cieszyńska, A. M. Sastre, *Purif. Technol.* 2007, 53, 337–341; f) A. N. Turanov, V. K. Karandashev, A. N. Proshin, *Solvent Extr. Ion Exch.* 2008, 26, 360–374; g) F. Hamada, C.-B. Li, Y. Kondo, US 20110247459 A1, 2011; h) S. Feng, Z. Huang, P. Li, *Asian J. Chem.* 2011, 23, 2605–2608; i) R. A. Khisamutdinov, G. R. Anpilogova, Y. I. Murinov, L. V. Spirikhin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010, 55, 1992–1997.
- [6] S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* 1981, 81, 365–414 and references therein.
- [7] F. R. Hartley, S. G. Murray, W. Levason, H. E. Soutter, C. A. McAuliffe, *Inorg. Chim. Acta* 1979, 35, 265–277.
- [8] V. P. Ananikov, A. O. Piroyan, K. A. Gaiduk, I. P. Beletskaya, V. N. Khrustalev, *Russ. J. Org. Chem.* 2009, 45, 1753–1764.
- [9] H. Renner, *The selective extraction of palladium by the use of di-n-hexyl sulfide*, Council for Mineral Technology, 1985, Report No. M217.
- [10] H.-J. Drexler, I. Starke, M. Grotjahn, E. Kleinpeter, H.-J. Holdt, *Inorg. Chim. Acta* 2001, 317, 133–142, and references cited therein.
- [11] H.-J. Holdt, *Pure Appl. Chem.* 1993, 65, 477–482.
- [12] R. Heber, *J. Prakt. Chem.* 1976, 318, 19–25.
- [13] E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. Kite, K. G. Orrell, V. Šik, B. L. Williams, *Polyhedron* 1982, 1, 289–298.
- [14] K. C. Sole, in: *Solvent Extraction and Liquid Membranes* (Eds.: M. Aguilar, J. L. Cortina), Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2008, pp. 175–176.
- [15] S. F. Woollam, R. A. Grant, *Proceedings of ISEC 2008* 2008, 281–286.
- [16] M. Giolando, K. Kirschbaum, *Synthesis* 1992, 5, 451–452.
- [17] D. G. Bähr, G. Schleitzer, *Chem. Ber.* 1957, 90, 438–443.
- [18] S. J. Lange, J. W. Sibert, C. L. Stern, A. G. M. Barrett, B. M. Hoffman, *Tetrahedron* 1995, 51, 8175–8188.
- [19] See the Supporting Information for additional crystallographic data and all X-ray structures, more information about orbitals, ESP charges and excited states, NMR spectra and data of the complexes, calculation of the complex stability constants, UV/Vis absorption spectra and titration curves of **1**, **2** and **4** and a list of wavelengths chosen for the determination of the metal content by ICP OES.
- [20] a) M. Dräger, G. Kiel, G. Gattow, *Chem. Ber.* 1973, 106, 3929–3937; b) R. D. Calleja, E. S. Martinez, S. Friederichs, J. Kudnig, J. Bracker, G. Klar, *J. Mater. Chem.* 1995, 5, 389–394.



## FULL PAPER

H.-J. Holdt et al.

- [21] a) L. R. Gray, D. J. Gulliver, W. Levason, M. Webster, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *39*, 877–879; b) N. Takeda, D. Shimizu, N. Tokitoh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8561–8568; c) N. Takeda, D. Shimizu, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m1408–m1410.
- [22] a) M. Tiecco, M. Tingoli, L. Testaferri, D. Chianelli, F. Maiolo, *Synthesis* **1982**, *6*, 478–480; b) M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4795–4800; c) M. V. Ramana Reddy, S. Reddy, P. V. Ramana Reddy, D. Bhaskar Reddy, N. Subba Reddy, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *44*, 123–127; d) B. Tylleman, G. Gbabode, C. Amato, C. Buess-Herman, V. Lemaire, J. Cornil, R. G. Aspe, Y. H. Geerts, S. Sergeev, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2789–2797.
- [23] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, rev. A.2, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [24] T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57; T. H. Dunning Jr, P. J. Hay, in: *Modern Theoretical Chemistry*, vol. 3 (Ed.: H. F. Schaefer III), Plenum, New York, **1976**, pp. 1–28; P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [25] B. H. Besler, K. M. Merz Jr, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431–439; U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129–145.
- [26] T. Schwarze, H. Müller, C. Dosche, T. Klamroth, W. Mickler, A. Kelling, H.-G. Löhmansröben, P. Saalfrank, H.-J. Holdt, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1671–1674.
- [27] A. F. Holleman, E. Wiberg, in: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Ed.: N. Wiberg), 34th ed., appendix IV, de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [28] S. Rizzato, J. Bergès, S. A. Mason, A. Albinati, J. Kozelka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7440–7443.
- [29] E. W. Abel, R. P. Bush, F. J. Hopton, C. R. Jenkins, *Chem. Commun. (London)* **1966**, *3*, 58–59.
- [30] H.-J. Holdt, H. Müller, A. Kelling, H.-J. Drexler, T. Müller, T. Schwarze, U. Schilde, I. Starke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *623*, 114–122.
- [31] L. I. Elding, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 647–651.
- [32] H.-J. Holdt, J. Teller, *Z. Chem.* **1988**, *7*, 249–250.
- [33] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97. Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, **1997**.
- [34] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97. Program for Crystal Structure Refinement*, Göttingen, **1997**.
- [35] ORTEP3 for Microsoft Windows®, v.2.02: L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565–565.
- [36] B. H. Besler, K. M. Merz Jr, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 431–439; U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129–145.
- [37] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439–4449.

Received: December 16, 2011

Published Online: February 28, 2012

## 2.2 Entwicklung eines Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems

**“Development of a Solvent Extraction System with 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzene for the Selective Separation of Palladium(II) from Secondary Raw Materials”**

veröffentlicht in:

*Hydrometallurgy* **2012**, 127-128, 30-38.



## Development of a solvent extraction system with 1,2-bis(2-methoxyethylthio) benzene for the selective separation of palladium(II) from secondary raw materials

Juliane Traeger, Jana König, Anja Städtke, Hans-Jürgen Holdt \*

University of Potsdam, Institute of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Karl-Liebknecht Straße 24-25, 14476 Potsdam, Germany

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 May 2012  
Received in revised form 11 June 2012  
Accepted 9 July 2012  
Available online 16 July 2012

#### Keywords:

Solvent extraction  
Palladium  
S ligands  
Extraction system development  
Stripping

### ABSTRACT

The chelating dithioether 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene, a novel solvent extractant for Pd(II), is aimed to be utilised in the selective recovery of palladium from spent automotive catalysts. For that, the extraction system has been further customised, including the choice of an appropriate diluent (1,2-dichlorobenzene) as well as an effective stripping agent (0.5 M thiourea in 0.1 M HCl), which both have been selected from a number of potential agents. It is shown in batch experiments that the selectivity for Pd(II) is maintained when the organic phase ( $10^{-2}$  M 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene in 1,2-dichlorobenzene) is used several times to extract an oxidising leach solution. According to the McCabe–Thiele plot two theoretical stages are needed to extract more than 98% of the Pd(II) contained in that solution. The calculation of the thermodynamic quantities  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  reveals that the reaction is entropy driven – the temperature has only a slight influence on the extraction yield. It is demonstrated that the mono-oxidised extractant has a catalytic effect on the extraction kinetics when the aqueous phase contains highly concentrated hydrochloric acid. HPLC measurements prove the presence of small quantities of 1-(2-methoxyethylsulfanyl)-2-(2-methoxyethylthio) benzene in the organic phase.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

In 2011 the gross demand for palladium has been expected to be 8.89 million ounces – with the strongly growing automobile sector making up the largest proportion (Butler, 2011). Additionally the amount of recycled palladium, for which automotive catalysts are playing the major role, is also continuously rising. As the high price levels make it attractive to engage in the recovery of palladium from such secondary sources, the development of new, advantageous extractants is still rewarding.

The most common automotive catalysts consist of ceramic monoliths, that are mainly coated with aluminium oxide but also rare earth and base metal oxides as well as alkaline earths. Furthermore platinum group metals (PGM) are fixed at the surface of that washcoat. Besides palladium, these are particularly platinum and rhodium (Gieshoff, 2005). One opportunity of processing spent catalysts is to leach them with a strongly oxidising acidic medium containing chloride, like aqua regia, in order to obtain the PGM chlorocomplexes (Jimenez de Aberasturi et al., 2011). The liquor gained in this hydrometallurgical way, naturally also contains a wide spectrum of other metals, some of which are in a large excess. Moreover, compared to feed solutions originating from pyrometallurgical enrichment

processes, the concentration of the PGM is relatively low (some hundred milligramme per litre). The recovery of the dissolved PGM can be done via solvent extraction (SX) and ion exchange. Considering the composition of such a solution, the development of a selective extractant for Pd(II) is a challenging task. Malik and Paiva (2010) have given an overview of relevant works dealing with the separation of Pd(II), Pt(IV) and Rh(III) from chloride solutions. A major drawback of most extracting agents presented there for Pd(II) is the insufficient selectivity. Especially when using ion exchangers the separation from Pt(IV) and Rh(III) is not taking place (Fontas et al., 2009; Kramer et al., 2002, 2004), but also with solvent extractants like malonamide (Malik and Paiva, 2010) or organophosphine ligands (Mhaske and Dhadke, 2001) Pd(II) is not separated during the extraction step. Ionic liquids, like quaternary phosphonium salts applied by Cieszyńska and Wisniewski (2011, 2012), also seem to lack selectivity over Pt(IV) and their extraction yield decreases in higher concentrated hydrochloric acid. Nowotny et al. (1997) reported on the use of an organophosphine sulfide in pilot plant scale investigations dealing with the recovery of palladium from spent automotive catalysts, but unless the hydrochloric acid content of the feed solution was reduced via distillation there have been problems with the co-extraction of iron. Coordinating extractants like hydroxyoximes or long chain thioethers used by big PGM refiners (whose streams also contain PGM other than Pd, Pt and Rh) exhibit very slow extraction rates, which have to be accelerated by the addition of a phase transfer catalyst (Cleare et al., 1981; Shanton and Grant, 1979; Sole, 2008) which in turn affects the selectivity.

\* Corresponding author. Tel.: +49 331 9775180; fax: +49 331 9775055.

E-mail addresses: [traegerj@uni-potsdam.de](mailto:traegerj@uni-potsdam.de) (J. Traeger), [holdt@uni-potsdam.de](mailto:holdt@uni-potsdam.de) (H.-J. Holdt).

General requirements of a solvent extractant suitable for use in commercial operations have been specified by Tavlarides et al. (1987). Besides the key focus – a selective extraction of the metal with a high loading capacity under the required pH – they include aspects like acceptable equilibrium times, an easy stripping of the loaded metal from the organic phase, the stability of the extractant throughout the several stages and a high solubility of the extractant in the organic phase (mostly aliphatic and aromatic diluents) along with a low solubility in the aqueous phase. Moreover the extractant should be non-flammable, non-volatile and non-toxic for security and environmental reasons as well as relatively inexpensive.

Recently we have reported on the synthesis and characteristics of unsaturated chelating dithioethers and their corresponding Pd(II) complexes (Traeger and Holdt, 2011; Traeger, Klamroth et al., 2012). On the basis of a rigid and electron withdrawing backbone this class of ligands exhibits some qualities, which make it very interesting to use in SX. They are relatively robust towards oxidation and coordinate Pd(II) selectively. By the choice of the unsaturated backbone one can control the electron density on the sulfur atoms and hence the complex stability, which is directly associated with the extraction yield in hydrochloric acid media. Additionally, the solvent extraction kinetics of these compounds depend on the type of the end groups at the side arms. A general feature of this class of ligands is the very fast extraction rates compared to conventionally used extractants like dihexyl sulfide and Aloxime®840. In batch experiments we adapted the aqueous phase from a model solution with a relatively low Pd(II) content to conditions closer to practice by increasing the hydrochloric acid concentration and finally tested the extraction performance with a solution gained by oxidative leaching of an automotive catalyst with aqua regia. This feed solution did not only contain a higher concentration of Pd(II) but also Pt(IV) and Rh(III), along with a huge content of numerous other metals. It was shown that under those conditions in particular the ligand based on *o*-benzenedithiol, 1,2-bis(2-methoxyethylthio) benzene **1**, is suitable for the extraction of Pd(II).

The objective of this study was to further adapt the SX system and to examine the influence of several parameters on its performance in order to investigate the capability of dithioether **1** for commercial operations. A special focus was laid on the stripping of the Pd(II) from the organic phase to make that useable again for the next extraction cycle. Several common stripping agents were tested and a batch experiment with each five successive extraction and stripping steps was done with the reagent of choice. Another important step was to find an appropriate organic diluent, as chloroform we used in the prior study is not ideal for an application in refining processes due to its low boiling point and harmful effect on human health. Thereafter the stability of dithioether **1** (see Scheme 1) in the favoured diluent was explored by repeatedly extracting the leach solution. Du Preez and Preston (2002) have stated that during refining the

extractant dihexyl sulfide can undergo gradual oxidation to dihexyl sulfoxide. They had observed co-extraction of iron, a build-up of rhodium in the organic phase and a rising extraction rate for Pd(II), which could be explained by protonation of the weakly basic dihexyl sulfoxide and a subsequent ion pairing with negatively charged metal complexes. Although in **1** there is the electron-withdrawing backbone which makes the sulfur atoms less susceptible to oxidation, this reaction could not be excluded a priori, but it had to be checked if the ligand was stable when in contact with oxidising media. Otherwise 1-(2-methoxyethylsulfanyl)-2-(2-methoxyethylthio) benzene **3** could form and potentially affect the extraction performance in a similar way to the one described above. With the help of HPLC measurements we determined the content of thioether-sulfoxide **3** in organic phases that have been in contact with several oxidising aqueous media. Finally, with regard to a possible upgrade of the SX system from batch experiments to mixer-settler operation, the theoretical number of extraction stages was determined according to the McCabe–Thiele approach.

## 2. Experimental

### 2.1. Reagents and solutions

#### 2.1.1. Solutions

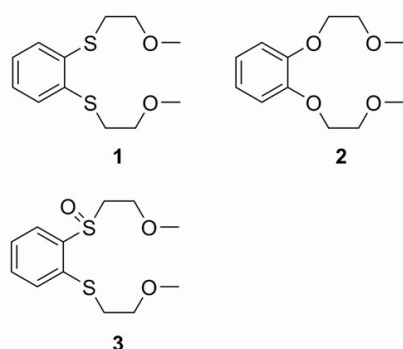
All aqueous solutions were diluted with deionised water (Elga, Purelab ultra). In order to prepare the Pd(II) model solutions, a 1000 ppm palladium absorption standard solution in 5% (w/w) HCl from Sigma–Aldrich as well as 30% (w/w) suprapur hydrochloric acid and 65% (w/w) suprapur nitric acid from Merck were used. The solution of the automotive catalyst had an oxidation potential of 1.09 V vs. SHE and the approximate concentration of free chloride ions was 2 M. It was obtained by leaching the monolith (1 kg) with heating with aqua regia (2 L) until the evolution of the gas was finished. Afterwards this was diluted with the same volume of deionised water. The matrix of the feed solutions for the McCabe–Thiele plot and the HPLC experiment was generated in the same way (but without leaching an automotive catalyst) and had an oxidation potential of 1.06 V vs. SHE. Strip liquors were prepared with thiourea (purissimum, Germed) and 30% (w/w) hydrochloric acid (suprapur, Merck). The stripping in Section 3.5 was additionally done with diluted solutions of 25% (w/w) ammonia (for analysis, Laborchemie Apolda), 35% (w/w) ammonium sulfite (for synthesis, Merck), sodium thiocyanate ( $\geq 99.99\%$  trace metal basis, Sigma–Aldrich) and sodium disulfite (for analysis, Merck), which was used to get fresh solutions of sodium bisulfite. The organic phases, that have been stripped in Section 3.5, were loaded using the leach solution of the catalyst in a mixer-settler test run. For preparing the organic phases all diluents had been saturated with deionised water. The extractants were dissolved in chloroform (uvasol, Merck) or 1,2-dichlorobenzene (for extraction analysis, Reag. Ph. Eur., Fluka). In the course of the experiments for Section 3.3 also Shellsol® D70 (Kremer Pigmente), isoamyl alcohol (EMPLURA®, Merck), toluol (pro analysis, Merck) and 2-ethyl-1,3-hexanediol (for synthesis, Merck) were tested.

#### 2.1.2. Synthesis of the extractants

The synthesis of the extractant 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene **1** has already been described (Traeger, Klamroth et al., 2012).

#### 1,2-Bis(2-methoxyethoxy)benzene **2**

1,2-Benzenediol (50 mmol) was diluted in water under an argon atmosphere (100 mL), 2-chloroethylmethylether (120 mmol) and sodium hydroxide (120 mmol) were added. This solution was stirred and heated to 95 °C for 5 h (with the help of a reflux condenser). Afterwards it was neutralised with 0.5 M sulfuric acid and extracted with ethyl acetate. The solvent was dried with anhydrous sodium sulfate and evaporated. The oily residue was purified by column



Scheme 1. Structural formulae of ligands 1–3.

chromatography on aluminium oxide using *n*-hexane/ethyl acetate (33:67) as eluent to afford a yellowish oil.

Yield: 4.66 g (41%);  $R_f=0.71$ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; hex/EtOAc=33:67);  $n_D^{20}$ : 1.505; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta=6.93$ – $6.87$  (m, <sup>4</sup>H<sub>ar</sub>; CHCHCO), 4.13 (t, <sup>3</sup>J(H,H)=4.9 Hz, <sup>4</sup>H; COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.73 (t, <sup>3</sup>J(H,H)=4.9 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.43 ppm (s, <sup>6</sup>H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta=148.9$  (C<sub>ar</sub>; CHCO), 121.5 (C<sub>ar</sub>; CHCHCH), 115.0 (C<sub>ar</sub>; CHCHCO), 70.8 (COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 68.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 58.5 ppm (OCH<sub>3</sub>); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 226 (8) [M]<sup>+</sup>, 168 (3) [C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 136 (6) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 59 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O]<sup>+</sup>, 45 (79) [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>; elemental analysis (%) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>: C 63.70, H 8.02; found: C 63.76, H 8.27.

#### 1-(2-Methoxyethylsulfanyl)-2-(2-methoxyethylthio) benzene **3**

1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzene (9.7 mmol) was dissolved in dichloromethane (50 mL) and cooled to –15 °C. 3-Chloroperoxybenzoic acid (9.7 mmol), which was dissolved in dichloromethane (50 mL), was added dropwise. The solution was warmed to room temperature and stirred for 12 h. Afterwards it was washed with a 10% solution of sodium bicarbonate and with water and dried with anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was evaporated to dryness to yield a yellow oil, which was purified by column chromatography on silica gel using chloroform/methanol (95:5) as eluent to afford colourless crystals.

Yield: 1.41 g (53%);  $R_f=(SiO_2; CHCl_3/MeOH=95:5)$ ; m.p. 39.5–40.9 °C; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta=7.94$ – $7.91$  (m, <sup>1</sup>H<sub>ar</sub>; CHCHCSO), 7.53–7.41 (m, <sup>3</sup>H<sub>ar</sub>; CHCHCH, CHCHCH, CHCHCS), 3.97–3.89 (m, <sup>1</sup>H; SOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.77–3.68 (m, <sup>1</sup>H; SOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.56 (t, <sup>3</sup>J(H,H)=6.5 Hz, <sup>2</sup>H; SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.46–3.36 (m, <sup>1</sup>H; SOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.38 (s, <sup>3</sup>H; OCH<sub>3</sub>), 3.34 (s, <sup>3</sup>H; OCH<sub>3</sub>), 3.13 (t, <sup>3</sup>J(H,H)=6.5 Hz, <sup>2</sup>H; SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.91–2.84 ppm (m, <sup>1</sup>H; SOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS):  $\delta=146.1$  (C<sub>ar</sub>; CHCSO), 132.4 (C<sub>ar</sub>; CHCS), 132.0 (C<sub>ar</sub>; CHCHCH), 131.0 (C<sub>ar</sub>; CHCHCH), 128.3 (C<sub>ar</sub>; CHCHCS), 124.8 (C<sub>ar</sub>; CHCHCSO), 70.8 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 65.3 (SOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 58.9 (OCH<sub>3</sub>), 58.7 (OCH<sub>3</sub>), 55.5 (SOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 35.0 ppm (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 275 (25) [MH]<sup>+</sup>, 242 (34) [C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 200 (65) [C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 167 (41) [C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>OS]<sup>+</sup>, 156 (51) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 140 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; elemental analysis (%) calcd for C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>: C 52.53, H 6.61, S 23.37; found: C 52.42, H 6.95, S 23.74.

Recently also the crystal structure of compound **3** was determined (Traeger, Kelling et al., 2012).

NMR spectra were recorded with a Bruker Avance-300 spectrometer. The <sup>1</sup>H chemical shifts are reported relative to the TMS signal (0 ppm) and the <sup>13</sup>C chemical shifts relative to the solvent signal CDCl<sub>3</sub> (77 ppm). The assignments of the NMR signals were carried out by using 2D-NMR experiments correlation spectroscopy (COSY), heteronuclear multiple bond correlation (HMBC) and heteronuclear multiple quantum coherence (HMQC). Thermo Quest SSO 710 was used to record the EI MS spectra. Elemental analyses (C,H,S) were performed with an Elementar Vario EL elemental analyser.

## 2.2. Procedure

### 2.2.1. Extraction and stripping experiments

In all extraction and stripping experiments equal volumes of the aqueous and organic phases (usually 2.5 mL) were mixed. Unless otherwise stated they were carried out at room temperature with a Heidolph Multi Reax vibrating shaker (1900 rpm). In Section 3.4 also a cooling-thermomixer (MKR 13 from HLC) with orbital shaking motion (1000 rpm) was used. The separation of the phases was done by centrifugation. Batch experiments, in which the organic phase was repeatedly used in five successive extraction and stripping steps, were performed at 40 °C in a round bottom flask (tempered in an oil bath in order to keep the temperature constant) and mixed with a magnetic stirrer (700 rpm). After stripping the organic phase was washed with water. The initial volume of both phases was 100 mL. In each of the subsequent steps the volume of the phases was reduced by 10 mL. The surplus organic phase was used for measurements. The

metal content of the solutions was determined with an Optima 7300 DV ICP OES from Perkin-Elmer. Correlating the Pd(II) content in the aqueous phases before [Pd]<sub>i</sub> and after the extraction [Pd]<sup>\*</sup><sub>(aq)</sub> gave the extraction yield E<sub>Pd</sub> as follows:

$$E_{Pd} = \frac{[Pd]_i - [Pd]_{(aq)}^*}{[Pd]_i} \cdot 100\% \quad (1)$$

The stripping yield S<sub>Pd</sub> was determined by the Pd(II) content in the organic phases before [Pd]<sub>k</sub> and after the extraction [Pd]<sup>\*</sup><sub>(org)</sub> (the metal content of the organic phases was determined directly):

$$S_{Pd} = \frac{[Pd]_k - [Pd]_{(org)}^*}{[Pd]_k} \cdot 100\% \quad (2)$$

When only Pd(II) was contained, the determination of the metal concentrations in the aqueous samples was performed with a cross-flow nebuliser and a Rytan Scott spray chamber. A Mira Mist nebuliser and a cyclonic spray chamber were used to analyse the samples originating from the automotive catalyst and the corresponding loaded strip liquors (see Sections 3.2 and 3.5). The uncertainties associated with the values of the metal content in the aqueous phases are always smaller than 1.5%. For the determination of the metal concentrations in the organic samples, it was necessary to mix chloroform or 1,2-dichlorobenzene with water with the help of acetic acid to obtain one phase. In this way it was possible to use an aqueous stock solution to prepare the standards and carry out the calibration in the same matrix as the samples. On this account, the organic (1.5 mL, sample or pure CHCl<sub>3</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> respectively) was added to the aqueous solution (1.5 mL, pure water or aqueous standard solution respectively) and mixed with 7 or alternatively 8 mL suprapur glacial acetic acid from Merck. The metal concentration of the mixture obtained was determined using a GemCone nebuliser and a baffled cyclonic spray chamber. For these samples the uncertainties of the values of the metal contents have always been smaller than 3%.

### 2.2.2. HPLC experiments

The HPLC chromatograms were recorded with a Shimadzu system consisting of a SIL-10AF autosampler, a LC-10AT vp pump (we used a flow rate of 1 mL min<sup>-1</sup>), a DGU-14A degasser, a FCV-10AL vp mixing chamber, a CTO-20AC column temperature oven (at 40 °C) and a SPD-M10A vp diode array detector. We used a pathfinder AS Silica 100 (3.5 μm, 4.6 × 150 mm) reversed phase (RP) HPLC column and the solvent was a mixture of 65% acetonitrile (HiPerSolv Chromanorm, Prolabo) and 35% water (HiPerSolv Chromanorm, Prolabo). Calibration was done with solutions of **3** in acetonitrile within a range of 3 × 10<sup>-6</sup> M to 3 × 10<sup>-4</sup> M. The samples were obtained by mixing 5 mL of a 10<sup>-2</sup> M solution of dithioether **1** in chloroform with 5 mL of an aqueous phase via a Heidolph Multi Reax vibrating shaker (1900 rpm, 24 h). After separation of the phases by centrifugation, 3 mL of the organic phase have been withdrawn, the solvent was evaporated and the residue diluted with 6 mL acetonitrile in order to obtain a 5 × 10<sup>-3</sup> M solution. The aqueous phase was either deionised water, 1 and 3 M nitric acid, 10<sup>-4</sup> M Pd in 3 M nitric acid, or the matrix of the leaching liquor (see also Section 2.1.1).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Influence of the HCl concentration on the extraction kinetics

One of the main advantages of dithioether **1** is that even in the presence of high hydrochloric acid concentrations, there are still extraction yields near 100% achieved (Traeger, Klamroth et al., 2012).

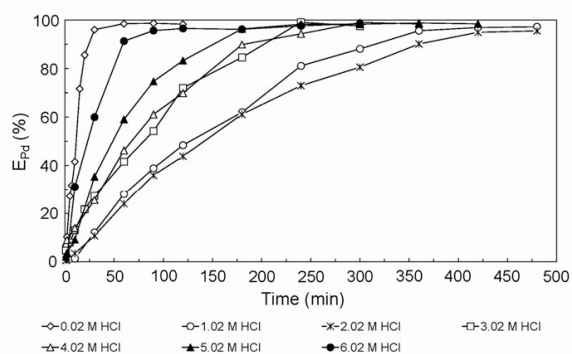


Fig. 1. Dependency of the Pd(II) extraction kinetics of dithioether 1 on the hydrochloric acid concentration added to the aqueous phase (feed:  $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02–6.02 M HCl; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether 1 in  $\text{CHCl}_3$ ; A/O=1; mixing speed: 1900 rpm; temperature: 22 °C).

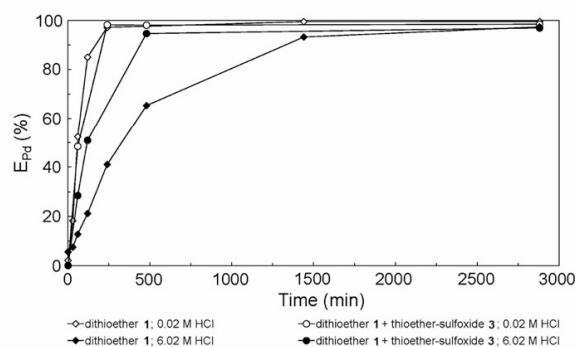


Fig. 2. The effect of thioether-sulfoxide 3 addition to the dithioether 1 system on the kinetics of Pd(II) extraction from low and highly concentrated hydrochloric acid solution (feed:  $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02–6.02 M HCl; organic phase:  $5 \times 10^{-4}$  M dithioether 1 or  $5 \times 10^{-4}$  M dithioether 1,  $5 \times 10^{-5}$  M thioether-sulfoxide 3 in  $\text{CHCl}_3$ ; A/O=1; mixing speed: 1900 rpm; temperature: 22 °C).

However, as can be seen from Fig. 1 the addition of hydrochloric acid to the aqueous phase has a big influence on the extraction kinetics. Compared to really low concentrated HCl solutions in 2.02 M HCl it takes about 8 times longer until the extraction equilibrium establishes. This can be explained by the fact that in aqueous media with low chloride concentrations, chlorido aqua Pd(II) complexes exist (Elding, 1972). With an increase of the concentration of chloride, which is a stronger electron donor than water, those species are replaced by tetrachloridopalladate. When extracting the palladium, dithioether 1 acts as a nucleophile which substitutes water and chloride ions, respectively via its sulfur atoms and the chelate complex formed dissolves in the organic phase. Surprisingly, when the HCl concentration is further enhanced the extraction rate increases drastically. In 6.02 M HCl it is nearly as fast as in 0.02 M HCl.

This can be caused by a different mechanism additionally occurring under those conditions. It is known that outer sphere coordination involving ionic mechanism is generally very fast. According to Cleare et al. (1981) ethers are able to solvate the outer sphere of metal complexes, although, due to the low basicity of these compounds, the equilibrium lies more on the side of the unsolvated metal species. Dithioether 1 possesses ether functionality on the side arms. In order to investigate whether the oxygen has any influence on the extraction mechanism 1,2-bis(2-methoxyethoxy)-benzene 2 was tested under the same conditions (feed:  $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M and 6.02 M HCl; organic phase:  $10^{-2}$  M reference compound 2 in  $\text{CHCl}_3$ ) as an extractant in low and highly concentrated hydrochloric acid. In both cases the extraction yield was near 0%, which shows that the ether groups are not involved in the extraction of Pd(II). Another possible cause of the enhanced extraction rates could be the appearance of sulfoxides and their protonation in highly concentrated hydrochloric acid. As in the SX arrangement described above the concentration of the ligand is in 100-fold surplus over palladium, it is possible that even a very low content of sulfoxide affects the extraction. This might be even so the extractant used was deemed to be pure according to commonly used analysis techniques, like NMR and elemental analysis. To examine the influence of oxidised extractant on the extraction rate, thioether-sulfoxide 3 was added to the organic phase and the extraction was carried out from 0.02 M and 6.02 M HCl (Fig. 2). Due to the lower concentration of extractant used in this set-up it takes longer until the equilibrium establishes. In low concentrated hydrochloric acid there is no difference compared to the result obtained without additional thioether-sulfoxide 3, but in highly concentrated acid the extraction is significantly accelerated, which supports the thesis of a protonated species being involved. The extraction yield in the equilibrium state is not

affected. Fig. 3 shows that the amount of compound 3 added to the organic phase influences  $E_{Pd}$  before the equilibrium is achieved. This indicates that this sulfoxide has a catalytic effect on the extraction. It is possible that the protonated thioether-sulfoxide 3, which is assumed to have a high interfacial activity, acts similar to phase transfer catalysts.

### 3.2. Reusability in chloroform

In solvent extraction technique the organic phase is reapplied for many cycles. For this reason it is treated with a stripping agent, which back-extracts the metal in an aqueous phase. Thiourea (tu) is long known to be a soft ligand and in mixture with hydrochloric acid widely used as a stripping agent for Pd(II) (Sun and Lee, 2011; Warshawsky, 1983). An organic phase consisting of  $10^{-2}$  M dithioether 1 and  $7.7 \times 10^{-4}$  M Pd in  $\text{CHCl}_3$  was stripped with 0.5 M tu in 0.1 M HCl (mixing speed: 1900 rpm; temperature: 22 °C). This process was very fast – a stripping yield of 90% was achieved after only 1 min. In the equilibrium state it was more than 99%.

Thus it was possible to test the reusability of the organic phase in five successive extraction/stripping cycles. The aqueous phase was a solution obtained by leaching an automotive catalyst. Despite the oxidising characteristic of this solution (1.09 V vs. SHE), the extraction performance remained consistently good, reflecting in high

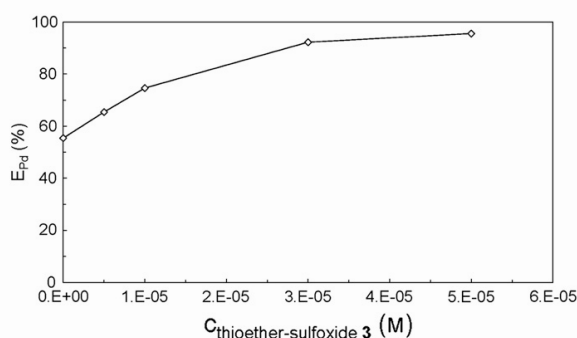


Fig. 3. Dependency of the yield of Pd(II) extraction from highly concentrated hydrochloric acid solution on the addition of thioether-sulfoxide 3 (feed:  $10^{-4}$  M Pd(II), 6.02 M HCl; organic phase:  $5 \times 10^{-4}$  M dithioether 1 and  $0-5 \times 10^{-5}$  M thioether-sulfoxide 3 in  $\text{CHCl}_3$ ; A/O=1; mixing speed: 1900 rpm; mixing time: 360 min; temperature: 22 °C).

**Table 1**

The extraction yield gained in a batch experiment with using the organic phase in five successive extraction and stripping steps. (feed: see Section 2.1.1; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1** in  $\text{CHCl}_3$ ; A/O = 1; temperature: 40 °C).

Number of extraction steps	$E_{Pd}$ (%) <sup>a</sup>
1	98.9
2	98.0
3	99.3
4	99.2
5	99.8

<sup>a</sup> Error  $\pm 1.5\%$ .

extraction yields (Table 1) and a constantly good selectivity (Fig. 4). There was no indication that other metals have also been extracted, neither in the loaded organic phase nor in the loaded strip liquor. In each of the five extraction steps the separation factors  $S_{Me}^{Pd}$  (Me = Pt, Rh, Zn, Pb, Ce, Ni, Na, Mn, Mg, K, Fe, Cu, Cr, Ca, Al) have been more than 10,000.

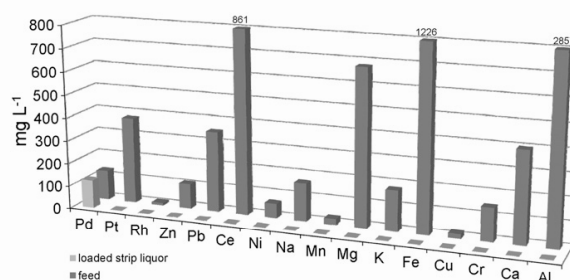
$$S_{Me}^{Pd} = \frac{D_{Pd}}{D_{Me}} \quad (3)$$

$$D = \frac{[Me]_{(org)}^*}{[Me]_{(aq)}^*} \quad (4)$$

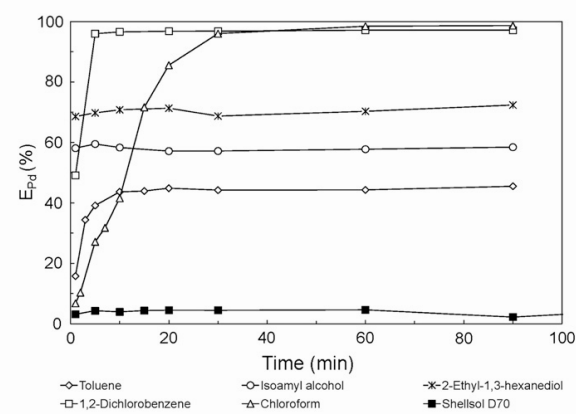
### 3.3. Choice of the diluent

Although it is common to use chloroform in basic research extraction studies it is not suitable for commercial operations. According to Sole (2008) appropriate hydrocarbon mixtures, which are used as diluents, have a flash and boiling point above 60 °C and a density of  $0.8 \text{ g cm}^{-3}$  to aid phase separation. Aliphatic hydrocarbons are generally favoured over aromatic ones for environmental and safety reasons, but in PGM refining the latter are still used due to their better solubility characteristics.

A number of different diluents were tested with a  $10^{-4}$  M Pd(II) model solution in order to find a suitable alternative to chloroform for our extractant system (Fig. 5). At first Shellsol® D70 – a dearomatised aliphatic mixture – and toluene have been chosen. In either case the extraction yields that have been achieved were not satisfying. With Shellsol® D70 nearly no Pd(II) was extracted at all and with toluene only 44%. Presumably, the Pd(II) complex of dithioether **1** formed (whose characterisation has been recently published by Traeger, Klamroth et al. (2012)) is not soluble enough in both diluents. Hence we searched for an alternative that contains non-polar chains or rings to ensure immiscibility with the aqueous phase, as well as polar end groups to enable a better solubility of the complex. With the long chain alcohols isoamyl alcohol and 2-ethyl-1,3-hexanediol the extraction yield could be enhanced to 58 and 71%, respectively. However, when choosing the optimum solvent it also has to be taken into account whether the selectivity of the system remains unaffected. Experiments with the pure diluents and the leach solution showed that both alcohols extract undesirable metals like platinum, zinc, iron and lead (Table 2), which appear as anionic



**Fig. 4.** Composition of the feed and the loaded strip liquor after the 5th extraction/stripping cycle in batch experiments (feed: dissolved automotive catalyst, see Section 2.1.1; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1** in  $\text{CHCl}_3$ ; strip liquor: 0.5 M tu. 0.1 M HCl; A/O = 1; mixing speed: 700 rpm; mixing time<sub>extraction</sub>: 24 h; mixing time<sub>stripping</sub>: 8 h; temperature: 40 °C).



**Fig. 5.** Pd(II) extraction with several diluents (aqueous phase:  $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M HCl; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1**; A/O = 1; mixing speed: 1900 rpm; temperature: 22 °C).

complexes and probably interact with the hydroxy groups. This generally makes diluents possessing hydroxy groups unfit for the purpose of selective Pd(II) extraction. Just as chloroform, 1,2-dichlorobenzene – a diluent industrially used for paints, rubbers and resins – does not extract any of the metals contained in the feed. It has a density that enables a fast separation from the aqueous phase ( $1.3 \text{ g cm}^{-3}$ ) and it is relatively polar ( $\mu = 2.27 \text{ D}$  (Marcus, 1992)). Furthermore it shows a high boiling point (180.5 °C) and its solubility in water is relatively low (0.0156 wt.% at 25 °C (Marcus, 1992)) – both are important attributes ensuring a low solvent loss. Using 1,2-dichlorobenzene as diluent increased the extraction yield of our system to 97% (Fig. 5). This is only slightly less than the value reached with chloroform (99%) and compared to that the rate of the extraction is significantly enhanced. After 5 min 96% of the palladium has already been extracted. Additionally, it has been examined, if mixtures of 1,2-dichlorobenzene and toluene would also result in high extraction yields. Fig. 6 shows that with all mixtures tested, the extraction yields were not higher

**Table 2**

Metal content of organic phases after bringing in contact with the feed (feed: dissolved automotive catalyst, see Section 2.1.1; organic phase: isoamylalcohol or 2-ethyl-1,3-hexanediol; A/O = 1; mixing speed: 1900 rpm; temperature: 22 °C).

mg L <sup>-1</sup>	Pd	Pt	Rh	Zn	Pb	Ce	Ni	Na	Mn	Mg	K	Fe	Cu	Cr	Ca	Al
Isoamylalcohol	33	90	0.2	27	8	0.0	0.1	1	0.0	0.2	0.5	8	0.2	0.1	2	0.7
2-Ethyl-1,3-hexanediol	16	98	0.4	28	18	2	0.5	2	0.2	6	2	23	1	0.4	5	5
Feed	120	365	10	90	320	750	65	150	24	575	150	1100	18	125	360	2750

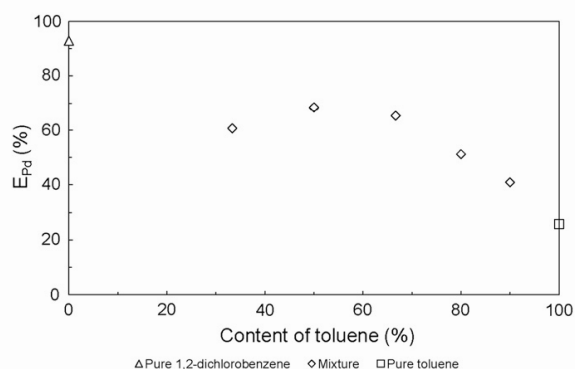


Fig. 6. Pd(II) extraction with several mixtures of 1,2-dichlorobenzene and toluene (aqueous phase: see Section 2.1.1; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1**; A/O=1; mixing speed: 1900 rpm; mixing time: 4 h; temperature: 22 °C).

than 70%. Only the use of pure 1,2-dichlorobenzene secured a satisfying extraction yield.

### 3.4. Effect of mixing speed and thermodynamics

The temperature at which a process runs can have a considerable influence on the extraction rate and yield. In order to investigate the impact of this parameter on the dithioether **1** system we performed extraction experiments at a temperature range from 10 to 40 °C with a cooling-thermomixer. The realisable frequency of this mixer was less than that of the vibrating shaker we used for the other examinations – 1000 rpm instead of 1900 rpm – and the poorer mixing resulted in longer times needed to establish the extraction equilibrium (Fig. 7). This means that the extraction rate is dependent on the interfacial area and indicates that the complex formation takes place at or near the interfacial boundary.

Fig. 8 shows that the temperature has nearly no influence on the kinetics of the Pd(II) extraction with dithioether **1** in 1,2-dichlorobenzene. The distribution coefficient *D*, which is calculated from Eq. (4), only slightly increased as the temperature rose (Fig. 9). The extraction reaction can be expressed by the following equation, provided that the concentration of the ligand and the metal complex in the aqueous phase are negligible and that there is no association of the extracted species:

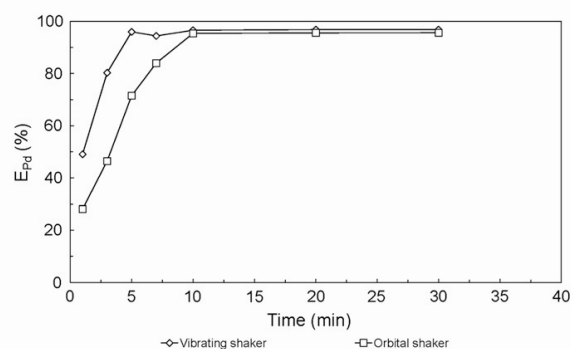
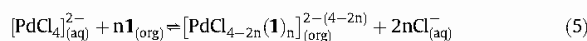


Fig. 7. The effect of the mixing on the kinetics of Pd(II) extraction (feed:  $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M HCl; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1** in  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ; A/O=1; mixing speed: 1900 or 1000 rpm; temperature: 22 °C).

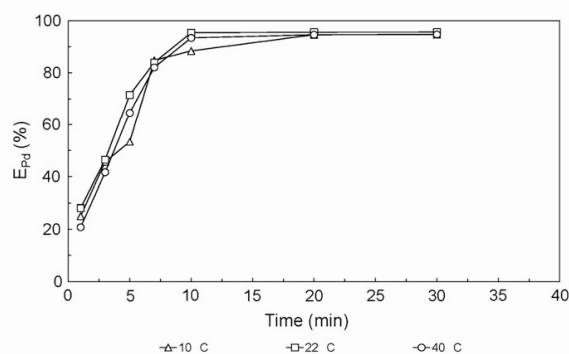


Fig. 8. The effect of the temperature on the kinetics of Pd(II) extraction (feed:  $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M HCl; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1** in  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ; A/O=1; mixing speed 1000 rpm).

where *n* is the number of dithioether **1** molecules engaged in the reaction. Based on the equilibrium constant  $K_{\text{ex}}$  (Eq. (6)) and involving the Gibbs-Helmholtz Eq. (7) analogous to the calculation pathway shown by Mellah and Benachour (2007), it is possible to state the following correlation (Eq. (8)):

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{PdCl}_{4-2n}(\mathbf{1})_n]_{(\text{org})}^{2-(4-2n)} [\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}^{2n}}{[\text{PdCl}_4]_{(\text{aq})}^{2-} [\mathbf{1}]_{(\text{org})}^n} \quad (6)$$

$$\log K_{\text{ex}} = \left( \frac{-\Delta H^\circ}{2.303RT} \right) + \left( \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \right) \quad (7)$$

$$\log D = \left( \frac{-\Delta H^\circ}{2.303RT} \right) + \left( \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \right) + n \log [\mathbf{1}]_{\text{org}} - 2n \log [\text{Cl}^-]_{(\text{aq})}. \quad (8)$$

*R* is the gas constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), *T* the temperature,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  are the apparent changes of the standard enthalpy and of the standard entropy, respectively. Hence the slope of the  $\log D$  versus  $1000/T$  plot gives the standard molar enthalpy and the intercept gives the standard molar entropy. For the extraction of Pd(II) in 4.5 M HCl with ligand **1** in 1,2-dichlorobenzene  $\Delta H^\circ$  was found to be  $2.49 \text{ kJ mol}^{-1}$ , which means that the reaction is slightly endothermic. In our recent paper we determined complex stability constants of Pd(II) complexes formed with dithioether **1** and found that, depending on the concentration ratio of the extractant and the

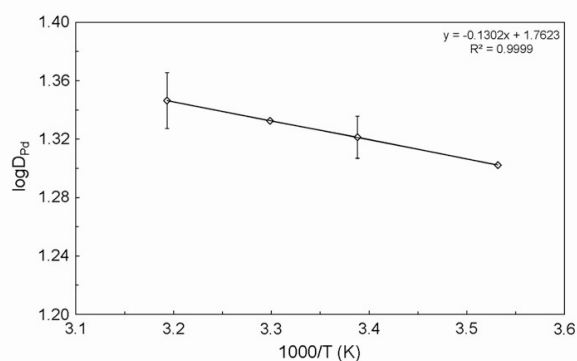


Fig. 9. Determination of the apparent standard molar enthalpy  $\Delta H^\circ$  of Pd(II) extraction by **1** from hydrochloric acid solution (aqueous phase:  $5 \times 10^{-4}$  M Pd(II), 4.5 M HCl; organic phase:  $5 \times 10^{-2}$  M dithioether **1** in  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ; A/O=1; mixing speed: 1000 rpm; mixing time: 7 h).



36

J. Traeger et al. / Hydrometallurgy 127-128 (2012) 30-38

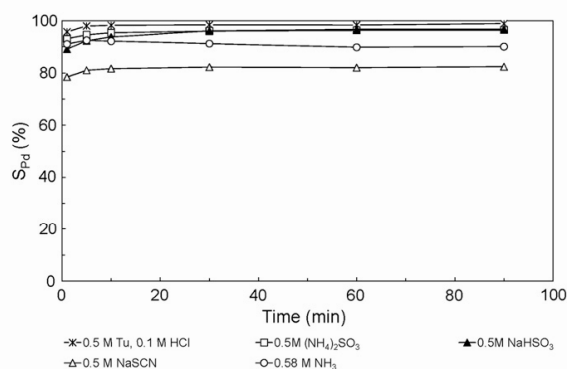


Fig. 10. Pd(II) stripping with several stripping agents from loaded organic phase (organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1**,  $5.4 \times 10^{-4}$  M Pd in  $C_6H_4Cl_2$ ; A/O=1; mixing speed: 1900 rpm; temperature: 22 °C).

metal, 2:1 and 1:1 complexes can occur (Traeger, Klamroth et al., 2012). Assuming that  $n$  in Eqs. (5) and (8) is 2,  $\Delta S^\circ$  is  $133.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and the apparent standard Gibbs free energy  $\Delta G^\circ$  is  $-36.94 \text{ kJ mol}^{-1}$  at 22 °C (at which most experiments were carried out). In any case, the driving force of the reaction is the positive change of the standard entropy that is caused by chelate effect.

### 3.5. Choice of the stripping agent

There are a number of substances that are often used as stripping agents. Of course, the choice mainly depends on the characteristics of the extractant. High stripping yields and high stripping rates are particularly targeted, but also costs and safety factors play a considerable role. If the extraction stage is selective, there is no need to use a selective stripping agent and consequently strong nucleophilic ligands can be used to substitute the extractant at the metal centre.

Recently, Crundwell et al. (2011) have given an overview about the stripping agents that are used in Pd refining industries: 6 M HCl is used for stripping from  $\beta$ -hydroxyoxime, aqueous ammonia for stripping from dialkyl sulfides and SuperLig 2, which is a molecular recognition-type resin, is stripped with ammonium bisulfite. Like mentioned above, in many extraction studies acidified thiourea is used for the back-extraction of PGM. This strongly nucleophilic ligand rapidly substitutes other ligands in  $d^8$  square planar complexes. Thiocyanate is also common, but in the case of dialkyl sulfides, it is described that the Pd(II) stripping runs slower than with thiourea (Al-Bazi and Freiser, 1991) and from thiocrowns as well as dialkyl thiophosphoric acids it is reported that using thiocyanate is less efficient than using thiourea (Rovira et al., 1999; Shukla et al., 1995).

Back-extraction was carried out with several stripping agents from a loaded 1,2-dichlorobenzene phase containing  $5.4 \times 10^{-4}$  M palladium and  $10^{-2}$  M dithioether **1** (Fig. 10). It has already become apparent in the extraction tests that ligand **1** forms more stable complexes with Pd(II) than chloride, consequently stripping agents that are stronger nucleophiles than hydrochloric acid were needed. The reaction rates of all the compounds used are very high – some establish the stripping equilibrium even after only 1 min. Hence, the position of the stripping equilibrium is the dominant factor of the palladium transfer into the aqueous phase. Thiocyanate and ammonia are relatively good stripping agents, their stripping yields amount to 82% and 92%, respectively. However, better results have been obtained with the sulfur containing extractants ammonium sulfite

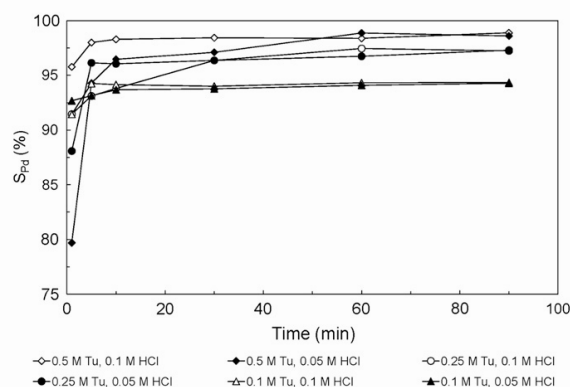


Fig. 11. Dependency of the Pd(II) stripping from loaded organic phase on the concentration of thiourea and HCl in the aqueous phase (organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1**,  $5.4 \times 10^{-4}$  M Pd in  $C_6H_4Cl_2$ ; A/O=1; mixing speed: 1900 rpm; temperature: 22 °C).

(96.4%), sodium disulfite (95.6%), which hydrolyses in water and forms sodium bisulfate according to Eq. (9), and thiourea (98.9%).



Of these three, the thiourea solution exhibits the best stripping performance for palladium. Even in much higher concentrations the Pd(II) recovery with the other two is less efficient. In a 35% solution of ammonium sulfite (=3.6 M) and a 39% solution of sodium bisulfite (=5.2 M) the stripping yields could only be increased to 97.6% and 96.9%, respectively. Moreover, the use of such a highly concentrated ammonium sulfite solution was causing problems with phase separation, as the aqueous phase had a density similar to that of the organic phase.

With the neutral thiourea a cationic complex  $[Pd(tu)_4]^{2+}$  is formed. The palladium can be transferred into the chlorocomplex by hydrolysis of  $[Pd(tu)_4]^{2+}$  with caustic soda and subsequent oxidation with chlorine (Warszawsky, 1983). As displayed in Fig. 11, in equilibrium the stripping yield only depends on the concentration of thiourea and not of the hydrochloric acid. Nonetheless, the establishment of the equilibrium can be accelerated by the addition of hydrochloric acid, which indicates its involvement in a rate-determining step of the stripping mechanism. In addition it is assumed that the presence of hydrochloric acid in a thiourea stripping medium generally depresses the hydrolysis of palladium (Reddy et al., 2010; Sun and Lee, 2011).

### 3.6. Reusability in 1,2-dichlorobenzene

The ability of dithioether **1** to repeatedly extract Pd(II) from the oxidising leach liquor was tested again with the diluent (1,2-dichlorobenzene) and stripping agent (0.5 M tu, 0.1 M HCl) of choice. Table 3 shows that there is no impairment of the extraction yield after 5 cycles. It is generally somewhat less than the values obtained with chloroform (Table 1), but that was to be expected (see Section 3.3). Since it follows that in 1,2-dichlorobenzene the distribution coefficient of palladium D is smaller, the separation factors  $S_{Me}^{Pd}$  (Me = Pt, Rh, Zn, Pb, Ce, Ni, Na, Mn, Mg, K, Fe, Cu, Cr, Ca, Al) are also smaller, but all of them are found to be bigger than 7000. There was no co-extraction of other metals observed – Fig. 12 demonstrates that the system is still highly selective for Pd(II).

**Table 3**

The extraction yield gained in a batch experiment using the organic phase in five successive extraction and stripping steps. (feed: dissolved automotive catalyst, see Section 2.1.1; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1** in  $C_6H_4Cl_2$ ; A/O = 1; temperature: 40 °C).

Number of extraction steps	$E_{Pd}$ (%) <sup>a</sup>
1	93.3
2	92.9
3	93.2
4	92.5
5	93.2

<sup>a</sup> Error  $\pm$  1.4%.

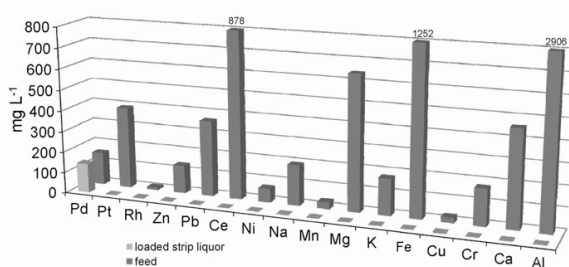
### 3.7. Theoretical number of extraction stages

Mass transfer operations in countercurrent cascades can be calculated with the help of McCabe–Thiele plots (Lloyd, 1992). Although by now, there are computer-based technologies that achieve more precise results in multi-component systems, it is still a good instrument to estimate the behaviour of well-extractable components. By means of the experimentally determined extraction isotherm and the operating line, which is the inverse of the phase ratio, the theoretical number of stages, that is needed to perform the desired degree of extraction, is determined. In Fig. 13 it is shown that in the case of the oxidising leach liquor our system ( $10^{-2}$  M dithioether **1** in 1,2-dichlorobenzene) needs in theory two extraction stages to get a raffinate whose palladium content is less than  $2 \text{ mg L}^{-1}$ .

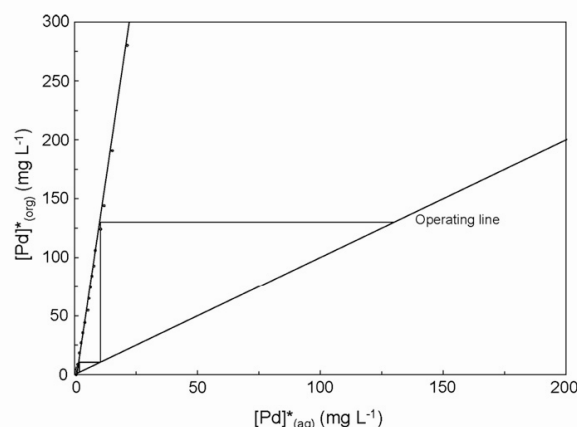
### 3.8. HPLC investigations

As already mentioned in the Introduction, sulfides can be susceptible to oxidation. Hence it is possible that dithioether **1** transforms into thioether-sulfoxide **3** when brought into contact with an oxidising aqueous phase. In Section 3.1 it is pointed out that even small amounts of compound **3** can have a strong influence on the extraction of palladium. On this account it was necessary to analyse the organic phases with a method that allows detection of trace components in the presence of the much higher concentrated extractant. The thioether-sulfoxide **3** is more polar than the dithioether **1** which enables a good separation of both compounds on a reversed HPLC column. The extractant **1** had a retention time of 2.41 min and in the UV/Vis spectrum two bands at 216 and 248 nm as well as a shoulder at 299 nm were observed. The monosulfoxide was found after 1.80 min and gave a shoulder around 211 nm, a relatively broad band at 237 nm and a smaller shoulder around 295 nm. Quantitative evaluation was based on the signal at 237 nm.

In a  $5 \times 10^{-3}$  M solution of the pure dithioether **1** batch, which was used for the following test series, no thioether-sulfoxide **3** was detected at all. Then we mixed a solution of extractant **1** in chloroform



**Fig. 12.** Composition of the feed and the loaded strip liquor after the 5th extraction/stripping cycle in batch experiments (feed: dissolved automotive catalyst, see Section 2.1.1; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1** in  $C_6H_4Cl_2$ ; strip liquor: 0.5 M tu, 0.1 M HCl; A/O = 1; mixing speed: 700 rpm; mixing time<sub>extraction</sub>: 24 h; mixing time<sub>stripping</sub>: 3 h; temperature: 40 °C).



**Fig. 13.** McCabe–Thiele plot for Pd(II) extraction (feed:  $4.5 \times 10^{-6}$ – $4.7 \times 10^{-3}$  M Pd(II), aqua regia reacted to exhaustion and diluted with the same volume of water; organic phase:  $10^{-2}$  M dithioether **1** in  $C_6H_4Cl_2$ ; A/O = 1; mixing speed: 1900 rpm; mixing time: 2 h; temperature: 22 °C).

with several aqueous phases and determined the content of sulfoxide (see Section 2.2.2). In Table 4 the factor  $x_3$  is the percentage of initial dithioether **1** that has transformed into thioether-sulfoxide **3** at a time  $t$  (Eq. (10)).

$$x_3 = \frac{[3]_t}{[1]_i} \cdot 100\% \quad (10)$$

In the samples, that came into contact with water and 1 M  $HNO_3$ , respectively, peaks of the thioether-sulfoxide **3** have been found but they were too weak for a quantitative evaluation. When the organic phase was exposed to stronger oxidising media like 3 M  $HNO_3$  or a solution which was consistent with the matrix of the leaching solution, the percentage of compound **3** increased to 0.1 and 0.14%, respectively, which is still a very low magnitude order. The highest value (1.91%) was observed in the sample that was mixed with  $10^{-4}$  M Pd in 3 M  $HNO_3$ , which indicates that Pd(II) has also an oxidising effect on dithioether **1**. It is not advisable to bring in larger amounts of Pd(II) to the HPLC system, which possesses stainless steel capillary. When measuring the dissolved complex dichloro[1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene]palladium(II) it was found that it decomposed and only the pure ligand **1** could be detected, probably because Pd(II) was reduced to Pd(0). Nonetheless those experiments show that the dithioether **1** is rather stable. However, it was also proved that during extraction a small amount of thioether-sulfoxide **3** is formed, which supports the presumption established in Section 3.1.

**Table 4**

Content of thioether-sulfoxide **3** in solutions of dithioether **1**, which have been mixed with various aqueous phases as determined with HPLC ( $t = 24$  h).

Aqueous phase	$C_3$ (M)	$x_3$ (%)
$H_2O$	$<3 \times 10^{-6}$	<0.06
1 M $HNO_3$	$<3 \times 10^{-6}$	<0.06
3 M $HNO_3$	$5.1 \times 10^{-6a}$	0.10
3 M $HNO_3$ , $10^{-4}$ M Pd	$9.6 \times 10^{-5b}$	1.91
Leaching matrix	$6.9 \times 10^{-6a}$	0.14

<sup>a</sup> Error  $\pm 1 \times 10^{-7}$  M.

<sup>b</sup> Error  $\pm 1 \times 10^{-6}$  M.

#### 4. Conclusions

After our recent study concentrating on basic research (Traeger, Klamroth et al., 2012) the Pd(II) extraction with 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene **1** had to be tested under more real operation conditions. Hence, the extraction system was further adapted for an industrial recovery of palladium from oxidising leach solutions gained from automotive catalysts. We demonstrated that the extractant can be used several times without any decline of selectivity and efficiency. The diluent chloroform was replaced by 1,2-dichlorobenzene, which may serve large-scale requirements better. While, using this diluent in comparison to chloroform the extraction yield was somewhat decreased, the rate of extraction was markedly enhanced. With the help of the McCabeThiele plot it was determined that the theoretical number of stages for a sufficient extraction of Pd(II) from our leach solution is two. The extraction reaction of our system is slightly endothermic, but it is favoured due to the high positive change of entropy. We have achieved good stripping yields with several sulfur containing reagents, of which 0.5 M thiourea in 0.1 M hydrochloric acid was rendered as the stripping agent of choice.

An unexpected acceleration of the extraction rates in highly concentrated hydrochloric acid media was indicating the presence of small amounts of oxidised extractant. It could be shown that at higher concentrations of hydrochloric acid 1-(2-methoxyethylsulfinyl)-2-(2-methoxyethylthio) benzene **3** has a catalytic effect on the extraction of Pd(II). HPLC analysis confirmed that this sulfoxide can be formed when the organic phase is mixed with oxidising aqueous solutions. Nonetheless no negative impact, like the coextraction of other metals, was observed.

This study is paving way for a follow-up testing of extractant **1** in a bigger scale – like an upgrade to mixer–settler operation and long-term experiments. Therein a special focus has to be laid on a possible enrichment of the sulfoxide and its impact on the extraction performance.

#### Acknowledgements

We thank the Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen “Otto von Guericke” e.V. (AIF) and ReMetall Drochow GmbH for financial support.

#### References

- Al-Bazi, S.J., Freiser, H., 1991. Kinetics and mechanism of back-extraction: selected palladium extraction systems. *Anal. Chim. Acta* 245, 225–233.
- Butler, J., 2011. Platinum 2011 Interim Review. Johnson Matthey PLC.
- Cieszynska, A., Wisniewski, M., 2011. Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants. *Sep. Purif. Technol.* 80, 385–389.
- Cieszynska, A., Wisniewski, M., 2012. Extractive recovery of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos® II 104. *Hydrometallurgy* 113–114, 79–85.
- Cleare, M.J., Grant, R.A., Charlesworth, P., 1981. Separation of the platinum-group metals by use of selective solvent extraction techniques. *Extr. Metall.* '81, Pap. Symp. pp. 34–41.
- Grundwell, F.K., Moats, M.S., Ramachandran, V., Robinson, T.G., Davenport, W.G., 2011. *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*. Elsevier, Oxford.
- Du Preez, A.C., Preston, J.S., 2002. The solvent extraction properties of di-*n*-hexyl sulphoxide in relation to the refining of platinum-group metals. In: Sole, K.C., Cole, P.M., Preston, J.S., Robinson, D.J. (Eds.), *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 2002*. The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, pp. 896–901.
- Elding, L.L., 1972. Palladium(II) halide complexes. I. Stabilities and spectra of palladium(II) chloro and bromo aqua complexes. *Inorg. Chim. Acta* 6, 647–651.
- Fontas, C., Hidalgo, M., Salvado, V., 2009. Adsorption and preconcentration of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) using anion-exchange solid-phase extraction cartridges (SPE). *Solvent Extr. Ion Exch.* 27, 83–96.
- Gieshoff, J., 2005. Der Autoabgaskatalysator: Zusammensetzung, Herstellung, Testverfahren und Entwicklungstendenzen. In: Bartz, E.J., Wippler, E. (Eds.), *Autoabgaskatalysatoren: Grundlagen – Herstellung – Entwicklung – Recycling – Ökologie*, second ed. expert Verlag, Renningen, pp. 47–51.
- Jimenez de Aberasturi, D., Pinedo, R., Ruiz de Larramendi, I., Ruiz de Larramendi, J.I., Rojo, T., 2011. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters. *Miner. Eng.* 24, 505–513.
- Kramer, J., Driessen, W.L., Koch, K.R., Reedijk, J., 2002. Highly selective extraction of platinum group metals with silica-based (poly) amine ion exchangers applied to industrial metal refinery effluents. *Hydrometallurgy* 64, 59–68.
- Kramer, J., Driessen, W.L., Koch, K.R., Reedijk, J., 2004. Highly selective and efficient recovery of Pd, Pt, and Rh from precious metal-containing industrial effluents with silica-based (poly) amine ion exchangers. *Sep. Sci. Technol.* 39, 63–75.
- Lloyd, P.J., 1992. Principles of industrial solvent extraction. In: Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G.R. (Eds.), *Principles and Practices of Solvent Extraction*. Marcel Dekker, New York, pp. 237–266.
- Malik, P., Paiva, A.P., 2010. A novel solvent extraction route for the mutual separation of platinum, palladium, and rhodium in hydrochloric acid media. *Solvent Extr. Ion Exch.* 28, 49–72.
- Marcus, Y., 1992. Principles of solubility and solutions. In: Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G.R. (Eds.), *Principles and Practices of Solvent Extraction*. Marcel Dekker, New York, pp. 22–32.
- Mellah, A., Benachour, D., 2007. The solvent extraction of zinc, cadmium and chromium from phosphoric acid solutions by tri-*n* butyl phosphate in kerosene diluent. *Sep. Purif. Technol.* 56, 220–224.
- Mhaske, A.A., Dhadke, P.M., 2001. Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene—a possible application to recovery from spent catalysts. *Hydrometallurgy* 61, 143–150.
- Nowotny, C., Halwachs, W., Schügerl, K., 1997. Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction. *Sep. Purif. Technol.* 12, 135–144.
- Reddy, B.R., Raju, B., Lee, J.Y., Park, H.K., 2010. Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LX 841 and Alamine 336. *J. Hazard. Mater.* 180, 253–258.
- Rovira, M., Cortina, J.L., Sastre, A.M., 1999. Selective liquid–liquid extraction of palladium from hydrochloric acid media by di-(2-ethylhexyl) thiophosphoric acid (DEHTPA). *Solvent Extr. Ion Exch.* 17, 333–349.
- Shanton, K.J., Grant, R.A., 1979. Separation and purification of palladium. GB patent 1979-1535.
- Shukla, J.P., Sawant, S.R., Kumar, A., Singh, R.K., Varadarajan, N., 1995. Selective solvent extraction of palladium(II) with thiocrowns from aqueous chloride/nitrate reprocessing waste solutions. *Nucl. Sci. J.* 33, 39–51.
- Sole, K.C., 2008. Solvent extraction in the hydrometallurgical processing and purification of metals. In: Aguilar, M., Cortina, J.L. (Eds.), *Solvent Extraction and Liquid Membranes*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, pp. 145–146, 171–176.
- Sun, P.P., Lee, M.S., 2011. Separation of Pt(IV) and Pd(II) from the loaded alamine 336 by stripping. *Hydrometallurgy* 109, 181–184.
- Tavlarides, L.L., Bae, J.H., Lee, C.K., 1987. Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation. *Sep. Sci. Technol.* 22, 581–617.
- Traeger, J., Holdt, H.-J., 2011. Patent Application Filed on August 22, 2011. EP11178303.1.
- Traeger, J., Klamroth, T., Kelling, A., Lubahn, S., Cleve, E., Mickler, W., Heydenreich, M., Müller, H., Holdt, H.-J., 2012. Complexation of palladium(II) with unsaturated dithioethers – a systematic development of highly selective ligands for solvent extraction. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 2341–2352.
- Traeger, J., Kelling, A., Schilde, U., Holdt, H.-J., 2012. *rac*-1-[(2-Methoxyethyl)sulfonyl]-2-[(2-methoxyethyl)sulfinyl]benzene and its PdCl<sub>2</sub> complex. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270112032192>.
- Warshawsky, A., 1983. Integrated ion exchange and liquid–liquid extraction process for the separation of platinum group metals (PGM). *Sep. Purif. Methods* 11, 95–130.

### 2.3 Komplexierung von Palladium(II) mit einem Thioether-Sulfoxid

***“rac-1-(2-Methoxyethylsulfinyl)-2-(2-methoxyethylthio)benzene and its PdCl<sub>2</sub> complex”***

veröffentlicht in:

*Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2012**, C68, m238-m241.

## metal-organic compounds

Acta Crystallographica Section C

Crystal Structure  
Communications

ISSN 0108-2701

***rac*-1-[(2-Methoxyethyl)sulfanyl]-  
2-[(2-methoxyethyl)sulfinyl]benzene  
and its PdCl<sub>2</sub> complex**

J. Traeger, A. Kelling, U. Schilde and H.-J. Holdt\*

Universität Potsdam, Institut für Chemie, Karl-Liebknecht-Strasse 24-25, D-14476  
Potsdam, Germany

Correspondence e-mail: holdt@uni-potsdam.de

Received 22 June 2012

Accepted 15 July 2012

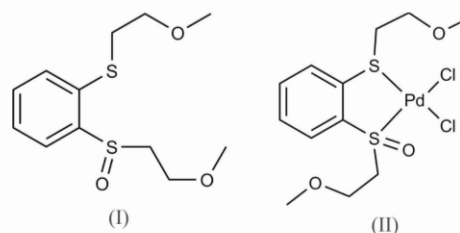
Online 1 August 2012

As an extension of recent findings on the recovery of palladium with dithioether extractants, single crystals of the chelating vicinal thioether sulfoxide ligand *rac*-1-[(2-methoxyethyl)sulfanyl]-2-[(2-methoxyethyl)sulfinyl]benzene, C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, (I), and its square-planar dichloridopalladium complex, *rac*-dichlorido{1-[(2-methoxyethyl)sulfanyl]-2-[(2-methoxyethyl)sulfinyl]benzene-κ<sup>2</sup>S,S'}palladium(II), [PdCl<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)], (II), have been synthesized and their structures analysed. The molecular structure of (II) is the first ever characterized involving a dihalogenide–Pd<sup>II</sup> complex in which the palladium is bonded to both a thioether and a sulfoxide functional group. The structural and stereochemical characteristics of the ligand are compared with those of the analogous dithioether compound [Traeger *et al.* (2012). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 2341–2352]. The sulfinyl O atom suppresses the electron-pushing and mesomeric effect of the S–C=C–S unit in ligand (I), resulting in bond lengths significantly different than in the dithioether reference compound. In contrast, in complex (II), those bond lengths are nearly the same as in the analogous dithioether complex. As observed previously, there is an interaction between the central Pd<sup>II</sup> atom and the O atom that is situated above the plane.

**Comment**

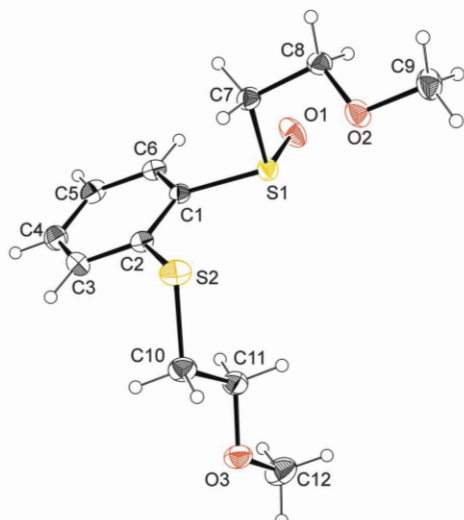
The chelating dithioether 1,2-bis[(2-methoxyethyl)sulfanyl]benzene is a novel highly selective solvent extractant for the recovery of palladium from spent automotive catalysts (Traeger, Klamroth *et al.*, 2012). In oxidizing hydrochloric acid media, traces of the mono-oxidized derivative, a thioether sulfoxide, occur (Traeger, König *et al.*, 2012). This compound, 1-[(2-methoxyethyl)sulfanyl]-2-[(2-methoxyethyl)sulfinyl]benzene, (I) (Fig. 1), has been found to affect the extraction behaviour considerably in highly acidic media, probably *via* the formation of protonated species and subsequent ion pairing with [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. It is assumed (Grant, 1990) that in

extraction processes rhodium(III) and dialkyl sulfoxides form species similar to the complex [H(R<sub>2</sub>SO)<sub>2</sub>][RhCl<sub>4</sub>(R<sub>2</sub>SO)<sub>2</sub>], that was found by James *et al.* (1980). Regarding palladium(II), Preston & du Preez (2002) have suggested that, depending on the hydrochloric acid concentration, either the coordination complex [PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] or an outer sphere complex [L<sub>2</sub>·H<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>[PdCl<sub>3</sub>L]<sup>-</sup>, which contains an oxonium ion solvated by dialkyl sulfoxides, predominates (L = dialkyl sulfoxide). On the other hand, Lewis *et al.* (1976) postulated the formation of the neutral species [PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>] (L = di-*n*-heptyl sulfoxide) even under strongly acidic conditions. The crystal structure of the square-planar tetrakis(dimethyl sulfoxide)palladium(II) bis-(tetrafluoroborate) dimethyl sulfoxide solvate reported by Johnson *et al.* (1981) shows that, in principle, sulfoxides can bind Pd<sup>II</sup> *via* the S and the O atoms. In the nonprotonated form, the chelating thioether sulfoxide, (I), can coordinate Pd<sup>II</sup> in a similar manner to the dithioether *via* the two S atoms in square-planar complexes. The molecular structure of the dithioether Pd<sup>II</sup> complex was recently characterized by Traeger, Klamroth *et al.* (2012). We describe here the crystal structure of the thioether sulfoxide, (I), and the corresponding coordination compound dichlorido{1-[(2-methoxyethyl)sulfanyl]-2-[(2-methoxyethyl)sulfinyl]benzene-κ<sup>2</sup>S,S'}palladium(II), (II), which is, to the best of our knowledge, the first PdCl<sub>2</sub> complex coordinated by a thioether and a sulfoxide functional group ever reported. The structure of (II) is shown in Fig. 2.



Unlike the analogous open-chain dithioethers, which are based on a vicinal dithioether unit with electron-withdrawing backbones and containing 2-hydroxyethyl or 2-methoxyethyl arms (Traeger, Klamroth *et al.*, 2012), thioether sulfoxide (I) is chiral and gives a racemate. For this reason the two H atoms in each of the C7/H7A/H7B and C8/H8A/H8B methylene groups near the S1O1 sulfinyl group are diastereotopic and each of the H atoms gives a single <sup>1</sup>H NMR signal (Traeger, König *et al.*, 2012). The three substituents and the lone pair of electrons of atom S1 form a distorted tetrahedron. The bond angles at S1 are all smaller than the ideal tetrahedral value (Table 1). The molecular structures of thioether sulfoxide compounds with similar structural fragments have been published by Boyd *et al.* (2004) and Maezaki *et al.* (2000). The vicinal S atoms are also connected *via* a benzene ring, yet in those cases the S atoms themselves are part of a seven-membered ring. However, all bond lengths and angles involving the S atoms in the previously reported structures are comparable to those observed in (I). The short S1...S2 distance [3.2137 (7) Å], which is less than the sum of the relevant van der Waals radii

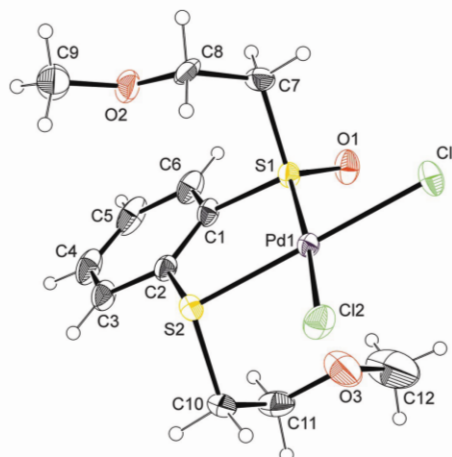
## metal-organic compounds



**Figure 1**  
A displacement ellipsoid plot of (I), with ellipsoids drawn at the 30% probability level. Atom S1 is chiral. Both *R* and *S* forms exist in the crystal. The latter is shown here.

(3.6 Å), is typical for compounds containing S atoms that are connected *via* an aromatic bond or double bond. Dräger *et al.* (1973) interpreted this phenomenon as a contact of gaps between  $sp^3$ -hybridized orbitals, which means that the close proximity is caused by a steric effect and not by an overlap of orbitals. Another structural characteristic of unsaturated dithioethers with electron-withdrawing backbones – the relatively short S–C bonds, which can be considered as partial double bonds (Dräger *et al.*, 1973) or described with a mesomeric effect (Schwarze *et al.*, 2012) – is eased when one of the S atoms becomes oxidized. The pushing of electron density from the sulfur to the electron-withdrawing benzene ring is suppressed. As a result, interestingly, both the C1–S1 [1.7997 (13) Å] and the C2–S2 [1.7748 (14) Å] bonds in (I) are longer than those in the comparable dithioether 1,2-bis[(2-hydroxyethyl)sulfanyl]benzene [1.766 (2) and 1.762 (2) Å; Traeger, Klamroth *et al.*, 2012]. Moreover, in (I), the aromatic C1=C2 bond [1.3905 (19) Å] bridging the two S atoms does not differ significantly from the other bonds in the aromatic ring. By contrast, in 1,2-bis[(2-hydroxyethyl)sulfanyl]benzene, this bond is longer [1.414 (3) Å], which is also assumed to be caused by the partial mesomeric effect mentioned above.

In Pd<sup>II</sup> complex (II), the square-planar-coordinated central atom forms a five-membered chelate ring with ligand (I). This is similar to the known Pd<sup>II</sup> complexes of the unsaturated open-chain dithioethers (Traeger, Klamroth *et al.*, 2012). The maximum deviation from the best plane formed by S1/S2/C11/C12 is 0.0602 (3) Å (for S1). The central atom is located 0.0422 (4) Å from that plane. The torsion angle S1–C1–C2–S2 is reduced to  $-1.0$  (3)° in comparison to that in the pure ligand [9.33 (16)°]. Owing to the binding to the Pd<sup>II</sup> atom, atom S2 also becomes a chiral centre. We obtained racemic crystals with the two 2-methoxyethyl arms in an *anti* conformation with respect to each other. The analogous dithioether



**Figure 2**  
A displacement ellipsoid plot of (II), with ellipsoids drawn at the 30% probability level. Atoms S1 and S2 are chiral. The crystal is racemic. The *R/R* enantiomer is illustrated here.

complex [1,2-bis[(2-methoxyethyl)sulfanyl]benzene]dichloridopalladium(II) was also obtained as a racemic mixture, but for [1,2-bis[(2-hydroxyethyl)sulfanyl]benzene]dichloridopalladium(II) both the racemate and the *meso* form were obtained. However, according to Abel *et al.* (1982) the *anti* conformation of the arms is more stable. Paralleling the racemic dithioether Pd<sup>II</sup> complexes, in thioether sulfoxide complex (II) there is an O atom situated above the central Pd atom at a Pd1...O3 distance [2.855 (3) Å] that is shorter than the sum of the van der Waals radii (3.1 Å). This indicates a weak interaction of the O atom with a *d* orbital of the Pd<sup>II</sup> atom. The Pd1–S1 [2.2040 (6) Å] and Pd1–S2 [2.2632 (6) Å] bond lengths differ more from each other in (II) than do those in the analogous dithioether complex [1,2-bis[(2-methoxyethyl)sulfanyl]benzene]dichloridopalladium(II) [2.258 (1) and 2.242 (1) Å], but the Pd1–S2 bond in (II) is quite similar to the values found for the dithioether. Relatively few complexes with Pd<sup>II</sup> coordinated by a sulfinyl group are described in the literature. The Pd–S bond lengths of most of them are somewhat longer than in (II), *e.g.* 2.252 (2) and 2.257 (1) Å in *cis*-[3,4-bis(*p*-tolylsulfanyl)hexane]dichloridopalladium(II) (Pettinari *et al.*, 1999). Only in dichlorido[(*S*-methyl-L-cysteine) sulfoxide]palladium(II) monohydrate (Allain *et al.*, 1980) was a similarly short Pd–S bond found [2.200 (1) Å]. The C1–S1 [1.777 (2) Å] and C2–S2 [1.781 (3) Å] bond lengths are nearly the same as in [1,2-bis[(2-methoxyethyl)sulfanyl]benzene]dichloridopalladium(II) [1.778 (4) and 1.781 (3) Å]. The same applies for the aromatic C1=C2 bond, which is 1.384 (4) Å in (II) and 1.385 (5) Å in the reference compound [1,2-bis[(2-methoxyethyl)sulfanyl]benzene]dichloridopalladium(II). Comparing the bond lengths of the S1–C1=C2–S2 unit in complex (II) with those in ligand (I), it becomes obvious that the thioether sulfoxide is very well preorganized for coordination to Pd<sup>II</sup>. The changes observed in the geometry upon coordination are minimal. Besides the

## metal-organic compounds

reduction of the torsion angle S1–C1–C2–S2 described earlier, only the C1–S1 bond is shortened by about 0.02 Å, resulting in a further closing of the distance between the two S atoms [3.2137 (7) Å in (I) and 3.1567 (8) Å in (II)].

## Experimental

The synthesis of ligand (I) has already been described (Traeger, König *et al.*, 2012). Complex (II) was prepared following the procedure reported earlier (Traeger, Klamroth *et al.*, 2012). Ligand (I) (30.18 mg, 0.11 mmol) was dissolved in MeOH (5 ml) and a solution of Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (29.42 mg, 0.1 mmol) in MeOH (15 ml) was added. This solution was allowed to stand at 278 K for 48 h. The orange precipitate which formed was collected by filtration and washed with MeOH (yield 0.38 mg, 0.08 mmol, 84%; m.p. 444.9–445.9 K).

## Compound (I)

## Crystal data

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	$V = 1391.93 (12) \text{ \AA}^3$
$M_r = 274.38$	$Z = 4$
Monoclinic, $P2_1/c$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 15.6089 (9) \text{ \AA}$	$\mu = 0.38 \text{ mm}^{-1}$
$b = 6.7055 (2) \text{ \AA}$	$T = 210 \text{ K}$
$c = 14.2492 (8) \text{ \AA}$	$0.50 \times 0.33 \times 0.20 \text{ mm}$
$\beta = 111.044 (4)^\circ$	

## Data collection

Stoe IPDS 2 diffractometer	10341 measured reflections
Absorption correction: integration ( <i>X-SHAPE</i> ; Stoe & Cie, 2011)	2444 independent reflections
$T_{\min} = 0.859$ , $T_{\max} = 0.984$	2154 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.021$

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.025$	155 parameters
$wR(F^2) = 0.068$	H-atom parameters constrained
$S = 1.05$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.22 \text{ e \AA}^{-3}$
2444 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.19 \text{ e \AA}^{-3}$

## Compound (II)

## Crystal data

[PdCl <sub>2</sub> (C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> S <sub>2</sub> )]	$V = 1689.04 (15) \text{ \AA}^3$
$M_r = 451.68$	$Z = 4$
Monoclinic, $P2_1/n$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 10.6595 (5) \text{ \AA}$	$\mu = 1.66 \text{ mm}^{-1}$
$b = 12.9818 (7) \text{ \AA}$	$T = 210 \text{ K}$
$c = 12.2828 (8) \text{ \AA}$	$0.20 \times 0.13 \times 0.10 \text{ mm}$
$\beta = 96.416 (4)^\circ$	

## Data collection

Stoe IPDS 2 diffractometer	10614 measured reflections
Absorption correction: integration ( <i>X-SHAPE</i> ; Stoe & Cie, 2011)	2973 independent reflections
$T_{\min} = 0.820$ , $T_{\max} = 0.897$	2571 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.025$

## Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.021$	3 restraints
$wR(F^2) = 0.054$	H-atom parameters constrained
$S = 1.01$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.63 \text{ e \AA}^{-3}$
2973 reflections	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.39 \text{ e \AA}^{-3}$
213 parameters	

H atoms were placed at calculated positions (aromatic C–H = 0.93 Å, methylene C–H = 0.97 Å and methyl C–H = 0.96 Å) and

Table 1

Selected geometric parameters (Å, °) for (I).

C1–C2	1.3905 (19)	C8–O2	1.4146 (18)
C1–S1	1.7997 (13)	C11–O3	1.4140 (19)
C2–S2	1.7748 (14)	O1–S1	1.4907 (12)
C7–S1	1.8163 (14)		
C6–C1–C2	120.65 (12)	C3–C2–S2	121.66 (11)
C6–C1–S1	117.88 (10)	O1–S1–C1	105.86 (7)
C2–C1–S1	121.14 (10)	O1–S1–C7	104.70 (7)
C1–C2–C3	118.48 (13)	C1–S1–C7	98.15 (6)
C1–C2–S2	119.82 (10)	C2–S2–C10	101.27 (7)
S1–C1–C2–S2	9.33 (16)	C6–C1–S1–O1	−5.52 (12)
S2–C2–C3–C4	177.49 (12)	C6–C1–S1–C7	102.36 (11)
S1–C1–C6–C5	173.71 (11)	C1–C2–S2–C10	−120.77 (12)

Table 2

Selected geometric parameters (Å, °) for (II).

C1–C2	1.384 (4)	C11–Pd1	2.3117 (6)
C1–S1	1.777 (2)	C12–Pd1	2.3137 (7)
C2–S2	1.781 (3)	Pd1–S1	2.2040 (6)
C11–O3	1.367 (4)	Pd1–S2	2.2632 (6)
C6–C1–C2	121.1 (2)	C11–Pd1–C12	94.37 (3)
C6–C1–S1	119.7 (2)	O1–S1–C1	109.05 (12)
C2–C1–S1	119.17 (19)	O1–S1–C7	107.73 (12)
C1–C2–C3	120.0 (3)	C1–S1–C7	103.94 (13)
C1–C2–S2	120.59 (19)	O1–S1–Pd1	121.76 (8)
S1–Pd1–S2	89.91 (2)	C1–S1–Pd1	106.04 (9)
S1–Pd1–C11	88.24 (2)	C7–S1–Pd1	106.93 (10)
S2–Pd1–C11	177.96 (3)	C2–S2–C10	99.88 (14)
S1–Pd1–C12	174.30 (2)	C2–S2–Pd1	103.79 (9)
S2–Pd1–C12	87.55 (3)	C10–S2–Pd1	103.85 (9)
S1–C1–C2–S2	−1.0 (3)	C6–C1–S1–C7	73.7 (2)
S2–C2–C3–C4	−179.4 (2)	C8–C7–S1–O1	170.4 (5)
S1–C1–C6–C5	−179.8 (2)	C1–C2–S2–C10	−111.1 (2)
C2–C1–S1–O1	138.4 (2)		

refined as riding atoms, with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$  for methyl H atoms and  $1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$  otherwise. In (II), the methoxymethyl group at C7 is disordered over two sites of approximately equal occupancies. Similarity restraints were used for equivalent distances in the two disorder components. The H atoms were calculated in their expected positions and refined with a riding model.

For both compounds, data collection: *X-AREA* (Stoe & Cie, 2011); cell refinement: *X-AREA*; data reduction: *X-RED* (Stoe & Cie, 2009); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1997) based on *ORTEP3* (Burnett & Johnson, 1996); software used to prepare material for publication: *SHELXL97*.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: FA3283). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

## References

Abel, E. W., Bhargava, S. K., Kite, K., Orrell, K. G., Sik, V. & Williams, B. L. (1982). *Polyhedron*, **1**, 289–298.

## metal-organic compounds

- Allain, A., Kubiak, M., Jezowska-Trebatowska, B., Kozłowski, H. & Glowiak, T. (1980). *Inorg. Chim. Acta*, **46**, 127–133.
- Boyd, D. R., Sharma, N. D., Haughey, S. A., Kennedy, M. A., Malone, J. F., Shepherd, S. D., Allen, C. C. R. & Dalton, H. (2004). *Tetrahedron*, **60**, 549–559.
- Burnett, M. N. & Johnson, C. K. (1996). *ORTEPIII*. Report ORNL-6895. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Dräger, M., Kiel, G. & Gattow, G. (1973). *Chem. Ber.* **106**, 3929–3937.
- Farrugia, L. J. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 565.
- Grant, A. (1990). *Precious Metals Recovery and Refining*, edited by L. Manziak, pp. 7–39. Allentown: International Precious Metals Institute.
- James, B. R., Morris, R. H., Einstein, F. W. B. & Willis, A. (1980). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 31–32.
- Johnson, B. F. G., Puga, J. & Raithby, P. R. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 953–956.
- Lewis, P. A., Morris, D. F. C., Short, E. L. & Waters, D. N. (1976). *J. Less Common Met.* **45**, 193–214.
- Maezaki, N., Sakamoto, A., Nagahashi, N., Soejima, M., Li, Y.-X., Imamura, T., Kojima, N., Ohishi, H., Sakaguchi, K., Iwata, C. & Tanaka, T. (2000). *J. Org. Chem.* **65**, 3284–3291.
- Pettinari, C., Pellei, M., Cavicchio, G., Crucianelli, M., Panzeri, W., Colapietro, M. & Cassetta, A. (1999). *Organometallics*, **18**, 555–563.
- Preston, J. S. & du Preez, A. C. (2002). *Solvent Extr. Ion Exch.* **20**, 359–374.
- Schwarze, T., Kelling, A., Schilde, U. & Holdt, H.-J. (2012). In preparation.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Stoe & Cie (2009). *X-RED*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Stoe & Cie (2011). *X-SHAPE* and *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- Traeger, J., Klamroth, T., Kelling, A., Lubahn, S., Cleve, E., Mickler, W., Heydenreich, M., Müller, H. & Holdt, H.-J. (2012). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 2341–2352.
- Traeger, J., König, J., Städtke, A. & Holdt, H.-J. (2012). *Hydrometallurgy*. Accepted. doi:10.1016/j.hydromet.2012.07.002.



## 2.4 Fest-Flüssig-Extraktion mit imprägnierten Adsorberpolymeren

“Solid Phase Extraction of Pd(II) with Solvent Impregnated Resins Containing Unsaturated Chelating Thioethers”

eingereicht in:

*Solvent Extr. Ion Exch.* **2012**, eingereicht, M12-32.

## Solid Phase Extraction of Pd(II) with Solvent Impregnated Resins Containing Chelating Unsaturated 1,2-Dithioether Units

Juliane Traeger, Jana König, Hans-Jürgen Holdt

University of Potsdam, Institute of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Karl-Liebknecht Straße 24-25, 14476 Potsdam, Germany

### Abstract

A series of novel materials for the selective solid phase extraction (SPE) of palladium(II) has been prepared and tested. We synthesised oligomers with chelating *o*-dithiobenzene or maleonitrile dithioether units, respectively, that are connected via alkyl or ether chains to each other. These oligomers, as well as the monomeric 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene were applied to silica gel and amberlite XAD 2 giving several new solvent impregnated resins (SIRs). Based on batch experiments effects of structural differences - like the chelating units and the kind of chains linking them, as well as the type of supporting material and the sulfur content- on the extraction yield, the loading capacity and extraction kinetics are discussed. Whilst silica gel causes much faster extraction kinetics than XAD 2, it also develops lower binding forces to the extractants. SIRs containing *o*-dithiobenzene analogues with ether chains give the best extraction performance. In column operations with a leach liquor originating from an automotive catalyst the good selectivity of the SIRs for Pd(II) could be demonstrated. This paper is covering basic principles and points out both, advantages and challenges of SPE with Pd(II)-selective chelating dithioether SIRs.

### 1. Introduction

Chelating unsaturated 1,2-dithioethers are known to form stable square planar complexes with palladium(II).<sup>[1-4]</sup> Owing to its particular chemical and physical properties this rare platinum group metal (PGM) has gained high technical importance, especially in the field of catalysis and electrotechnology.<sup>[5,6]</sup> As the PGM mining and refining from primary sources, whose PGM grades are usually only some g/t,<sup>[7]</sup> is complex, elaborate and costly, the recovery of palladium from secondary sources is of growing economical and ecological interest. Due to the large quantities of spent automotive catalysts on the market, which are a consequence of nationwide

stricter exhaust gas standards, this material has become the secondary source number one for palladium.<sup>[6,8]</sup>

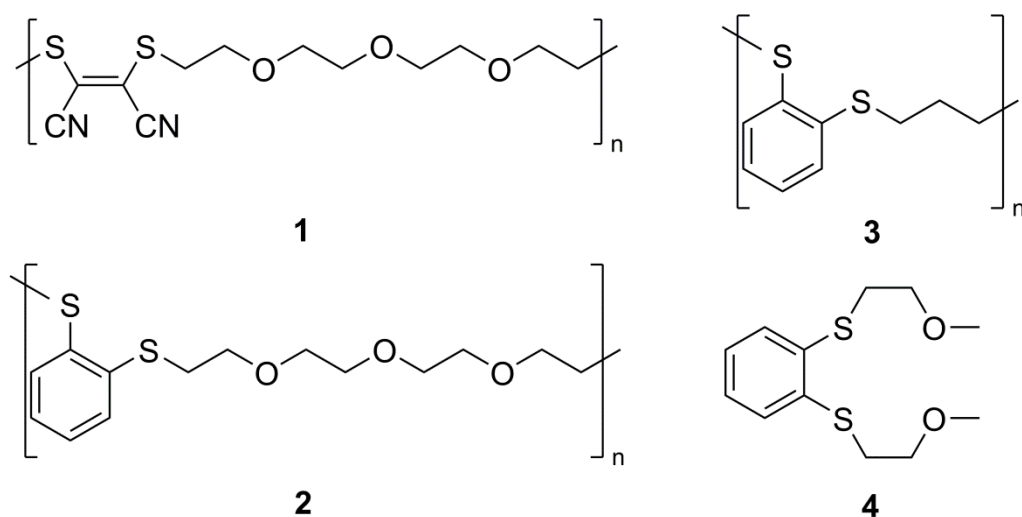
Nowadays the genuine separation of the individual PGMs is mainly done via extraction processes, which can be divided into solvent extraction (SX) or solid phase extraction (SPE). It is common to most of the extraction schemes that palladium is separated in one of the first steps from the feed solution that also contains the other PGM.<sup>[9]</sup> If the feed is not originating from a pyrometallurgical enrichment process, but from leaching, e.g. of automotive catalysts, additionally a large number of other metals are present.<sup>[10]</sup> Hence the extractant used needs to offer a very good selectivity for palladium. Recently we reported on the design of new solvent extractants for Pd(II), which are based on unsaturated 1,2-dithioethers with several electron withdrawing backbones and 2-methoxyethyl substituents.<sup>[4]</sup> Specifically, the highly selective 1,2-dithiobenzene derivative 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene (**4**) can be utilised in the solvent extraction of palladium from oxidising leach solutions gained from automotive catalysts.<sup>[10]</sup>

However, SPE technology offers a number of advantages over SX, when comparing handling of solid materials to flammable and volatile solvents. Moreover, it avoids the formation of stable emulsions, which makes it a lot easier to separate the two phases and reduces the loss of extractant. The operation can be done in a column-process realising a high contact surface without additional mixing.<sup>[11]</sup> Usually SPE is associated with ion exchangers, but often these materials show a much poorer selectivity than coordinating extractants. Negatively charged chloro complexes of Pd(II) and Pt(IV) and to a lesser extent also Rh(III) are often co-extracted when using anion exchangers.<sup>[12,13]</sup> With so-called selective chelating ion exchange resins - polymers with covalently bound side chains containing chelating functional groups with sulfur, nitrogen or oxygen donor atoms - different extraction mechanisms can occur. Depending on the acidity of the feed solution an inner-sphere coordination mechanism or outer sphere ionic mechanism predominates.<sup>[14,15]</sup> Yet the linking of the functional groups to the backbone of the resin is complex and time-consuming, resulting in a costly production process. For this reason there is only a small number of those resins available on the market.<sup>[11,16]</sup> In addition, these materials are often too hydrophobic and sometimes the selectivity of the coordinating ligand is not preserved.<sup>[17]</sup>

An alternative approach consolidates selective extractants used in SX with the benefits of SPE operation. In solvent impregnated resins (SIRs) the ligand is physically impregnated into a polymeric support, making preparation of these materials rather simple.<sup>[11,16,17]</sup> The ligand used

mainly accounts for the selectivity, whereas the support influences the extraction kinetics and should provide certain properties, such as a high surface area and porosity as well as chemical and mechanical resistance.<sup>[16]</sup> Commonly one reverts to the same solid supports as are used in ion exchange resins. In this way, SPE studies on SIRs can be also seen as a preliminary step to testing with covalently bound extractants.

The goal of this work was to prepare novel SIRs based on unsaturated 1,2-dithioethers for the selective extraction of Pd(II) under consideration of findings gained from previous SX studies.<sup>[4,10]</sup> Several extractants, including the monomeric ligand 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene but also oligomeric mixtures, have been applied onto silica gel and amberlite XAD 2. By analogy to the monomeric extractants used for SX, the oligomers consist of chelating *o*-dithiobenzene or maleonitrile dithioether units, which are connected via ether or alkyl chains to each other (Scheme 1). The inorganic, hydrophilic silica gel is a typical supporting material for solid support extraction materials.<sup>[18,19]</sup> For example, it is contained in the MRT (= molecular recognition technology) resin used by Impala for separation of Pd(II).<sup>[9]</sup> In the case of the SIRs synthesised by us, the bonding to the extractant occurs via hydrogen bonds from the hydroxyl groups of the silica gel to ether groups of the oligomers. Amberlite XAD 2, a macroporous styrene-divinylbenzene copolymer, is a commonly used, organophilic substrate that adsorbs the ligands via  $\pi$ - $\pi$ -dispersion forces.<sup>[11,18,20,21]</sup> Generally XAD resins are more stable against acid and alkali solutions than C<sub>18</sub>-bonded silica gel, which also had been widely used as adsorbent.<sup>[22]</sup>



Scheme 1. Structural formulae of extractants 1-4.

In batch experiments with a synthetic model solution general differences in kinetics and loading capacities between the various SIRs were screened, pointing out the respective impact of the supporting material, of the kind of chelating 1,2-dithioether group, of the chain connecting those and of the sulfur content. Afterwards, with regard to the aspired repeated use, elution of these loaded SPE materials was tested. The next stage has been continuous runs in mini columns focussing on the influence of the flow rate and to some extent investigating the trend of the loading capacities in several runs. Finally a leach liquor of a dissolved automotive catalyst was used as feed solution in order to study the selectivity for palladium.

## 2. Experimental

### 2.1 Reagents and solutions

Unless otherwise stated all chemicals used have been purchased from Merck.

#### 2.1.1 Synthesis and characterisation of the extractants

Oligomeric mixture 1:

Disodium (Z)-dicyanoethene-1,2-dithiolate<sup>[23]</sup> (16 mmol) and 1,11-dichloro-3,6,9-trioxaundecane<sup>[24]</sup> (16 mmol) were dissolved in ethanol (20 mL) and water (2 mL) under an argon atmosphere. The solution was heated to 60 °C (using a reflux condenser) and stirred for 7 days. The solvents were evaporated and the residue was dissolved in chloroform and washed with water. The organic layer was dried with anhydrous sodium sulfate and the solvent evaporated to dryness to yield a dark red, viscous oil.

Yield: 5.6 g; MALDI-TOF-MS:  $m/z$ :  $553,13 + n \cdot 300,06$  [ $\text{ClC}_8\text{H}_{16}\text{O}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2)_n\text{ClNa}$ ]<sup>+</sup> ( $n=1-12$ ),  $569,00 + n \cdot 300,06$  [ $\text{ClC}_8\text{H}_{16}\text{O}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2)_n\text{ClK}$ ]<sup>+</sup> ( $n=1-12$ ); elemental analysis (%) found: C 43.11, H 5.66, N 4.88, S 11.28.

**Oligomeric mixture 2:**

The reaction was carried out under an argon atmosphere. Benzene-1,2-dithiol<sup>[25]</sup> (28 mmol) was added to a solution of sodium (56 mmol) in dry ethanol (18 mL) and stirred for 2 hours. 1,11-dichloro-3,6,9-trioxaundecane<sup>[24]</sup> (28 mmol) in dry ethanol (2 mL) was added and the solution was heated to 60 °C (using a reflux condenser) and stirred for 7 days. The solvents were evaporated and the residue was dissolved in chloroform and washed with water. The organic layer was dried with anhydrous sodium sulfate and the solvent evaporated to dryness to yield a yellow, viscous oil.

Yield: 6.5 g; MALDI-TOF-MS:  $m/z$ :  $465,12 + n \cdot 300,09$   $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}_2)_n\text{HNa}]^+$  ( $n=1-6$ ),  $553,23 + n \cdot 300,09$   $[\text{ClC}_8\text{H}_{16}\text{O}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}_2)_n\text{ClNa}]^+$  ( $n=1-5$ ),  $359,05 + n \cdot 300,09$   $[\text{Cl}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}_2)_n\text{HNa}]^+$  ( $n=1-7$ ); elemental analysis (%) found: C 51.54, H 6.23, S 19.41.

**Oligomeric mixture 3:**

The reaction was carried out under an argon atmosphere. Sodium methoxide (95 mmol) in dry methanol (18 mL) was added to benzene-1,2-dithiol<sup>[25]</sup> (47 mmol) and cooled to 0 °C. 1,3-Dibromopropane (47 mmol) was added dropwise under stirring. Afterwards the solution was heated to 60 °C (using a reflux condenser) and stirred for 7 days. The solvent was evaporated and the residue was dissolved in chloroform and washed with water. The organic layer was dried with anhydrous sodium sulfate and the solvent evaporated to dryness to yield a orange, viscous oil.

Yield: 7.2 g; ESI-MS:  $m/z$ :  $262 + n \cdot 182$   $[\text{Br}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}_2)_n\text{H}]^+$  ( $n=1-3$ ),  $384 + n \cdot 182$   $[\text{BrC}_3\text{H}_6(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}_2)_n\text{Br}]^+$  ( $n=1-2$ ),  $324$   $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}_2)_n\text{H}]^+$ ; MALDI-TOF-MS:  $m/z$ :  $286,98 + n \cdot 182,02$   $[\text{Br}(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}_2)_n\text{HNa}]^+$  ( $n=2-7$ ),  $406,99 + n \cdot 182,02$   $[\text{BrC}_3\text{H}_6(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}_2)_n\text{BrNa}]^+$  ( $n=1-6$ ),  $347,00 + n \cdot 182,02$   $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{S}_2)_n\text{H}]^+$  ( $n=2-5$ ); elemental analysis (%) found: C 51.39, H 4.85, S 28.49.

The synthesis of extractant **4** has already been described.<sup>[4]</sup>

The MALDI-TOF MS spectra were recorded with a Bruker Microflex LRF spectrometer using trihydroxyacetophenone (THAP) as matrix for the samples. Calibration was done with angiotensin II in  $\alpha$ -cyano-4-hydroxycinnamic acid. The ESI-MS spectrum was recorded using a Micromass Q-TOF<sub>micro</sub> mass spectrometer in positive electrospray mode. Elemental analyses

of **1-3** and the SIRs (C, H, N, S) were performed with an Elementar Vario EL elemental analyser.

### 2.1.2 Immobilisation on solid supports

Silica gel 60 (0.04- 0.063 mm) and silica gel (0.2-1 mm) from Merck as well as XAD 2 from Supelco were used. Before impregnating the silica gels were washed in the following sequence: 20% HNO<sub>3</sub>, deionised H<sub>2</sub>O, 5 M NaCl solution, deionised H<sub>2</sub>O, acetone, diethyl ether. The XAD 2 was washed with: toluene, acetone, ethanol, deionised H<sub>2</sub>O. Afterwards the solid supports were dried under vacuum at 105°C.

For the loading the “dry” impregnation method<sup>[17]</sup> was used. The extractants have been diluted in chloroform (ca. 25 mL per gram extractant) and contacted with the supporting material. The solvent was evaporated using a rotary evaporator giving the SIRs. These have been washed with deionised water and dried under high vacuum. Table 1 shows the composition of the SIRs synthesised in the course of this study, as well as their measured sulfur content  $x_s$ , which directly depends on the content of dithioether units. As a result of differences of the distribution of the oligomeric species with different lengths within the mixtures, the sulfur content of the oligomeric mixtures **1-3** (see section 2.2.1) differs more than would be assumed from the repetition units. This also reflects in the  $x_s$  values of the SIRs.

Table 1

Denotation and composition of the prepared SIRs.

SIR	Solid support	Extractant	$\frac{m_{Extractant}}{m_{Support}}$	$x_S \frac{\text{mmol}}{\text{g}}$
SG-1	Silica gel	1	0.39	0.6
SG60-2	Silica gel 60	2	0.39	1.8
XAD2-2	XAD 2	2	0.39	1.7
XAD2-3	XAD 2	3	0.39	2.4
XAD2-4a	XAD 2	4	0.79	3.4
XAD2-4b	XAD 2	4	1.18	3.9

### 2.1.3 Solutions

All aqueous solutions were diluted with deionised water (Elga, Purelab ultra). In order to prepare the  $10^{-4}$  M Pd(II) model solutions, a 1000 ppm palladium absorption standard solution in 5% (w/w) HCl from Sigma–Aldrich was used. The solution of the automotive catalyst was obtained by leaching the monolith (1 kg) with heating with aqua regia (2 L) until the evolution of the gas was finished. Afterwards this was diluted with the same volume of deionised water. This leach liquor had an oxidation potential of 1.09 V vs. SHE and the approximate concentration of free chloride ions was 2 M. The metal composition of the leach liquor is shown in Table 2. The eluent was prepared with thiourea (purissimum, Germed) and 30% (w/w) hydrochloric acid (suprapur, Merck).

Table 2

Metal composition of the leach liquor gained from an automotive catalyst (in mg/L).

Pd	Pt	Rh	Zn	Pb	Ce	Ni	Na	Mn	Mg	K	Fe	Cu	Cr	Ca	Al
120	365	10	90	320	750	65	150	24	575	150	1100	18	125	360	2750



## 2.2. Procedure

All experiments were carried out at room temperature. For batch experiments,  $15 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$  of the dry SIR was mixed with 3 mL of the respective feed ( $10^{-4} \text{ M Pd}$ ) or eluent (0.5 M thiourea in 0.1 M HCl) using a Heidolph Multi Reax vibrating shaker (1700 rpm). Afterwards the mixture was centrifuged and the aqueous sample separated. In order to determine the capacities the loading (and stripping) was done in several subsequent steps until Pd(II) was not extracted (or re-extracted, respectively) any longer. For the column tests,  $100 \text{ mg} \pm 1 \text{ mg}$  of the dry SIR was filled into a bond elut reservoir column from Varian (20  $\mu\text{m}$  frits, dimension: 5 mm x 55 mm, capacity: 1 mL). The feed, the wash and the stripping liquors were pumped upstream through the column via a Gilson Minipuls Evolution peristaltic pump with a constant flow rate and the eluate samples were collected using a Gilson Prep FC fraction collector. The determination of the metal concentration of the samples was done with a Perkin Elmer Optima 7300 DV ICP OES (with cyclonic spray chamber and Mira Mist nebuliser), which was coupled to the oneFAST sample introduction system from ESI. Correlating the Pd(II) content in the aqueous phases before  $[\text{Pd}]_0$  and after the extraction  $[\text{Pd}]^*$  gave the extraction yield  $E_{\text{Pd}}$  as follows:

$$E_{\text{Pd}} = \frac{\text{Pd}_0 - \text{Pd}^*}{\text{Pd}_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

Elution of the SIRS was generally done until the palladium content of the eluate was less than 0.5 mg/L. In the column tests the capillary and the column material were washed with 0.25 L of deionised water after each elution step. While the flow rate of the column extraction experiments varied, the elution and washing was generally done at a flow rate of 1 mL/min.

The UV/Vis spectroscopic measurements in section 3.2.2 were performed with a Perkin Elmer Lambda 950 spectrophotometer using quartz cuvettes.

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Batch experiments

##### 3.1.1 Kinetics

Batch experiments revealed that the extraction behaviour of the SIRs varies widely (Fig. 1). Generally, the SIRs **SG-1** and **SG60-2** containing polar silica gel as supporting material, establish the extraction equilibrium much faster than those that contain organophilic XAD 2. Especially a comparison of **SG60-2** and **XAD2-2**, both being impregnated with the same amount of extractant **2**, shows that the kinetics strongly depend on the kind of the solid support used, whereas in terms of the extraction yields in the equilibrium state comparable values were obtained (94.9% and 91.4%, respectively). The extractant on the surface of the solid support determines the extraction yields. In analogy to the observations from SX experiments with acyclic dithioethers<sup>[4]</sup>, **SG-1**, which is impregnated with a dithiomaleonitrile extractant, gave poorer extraction yields than **SG60-2**, that contains the dithiobenzene analogue (66.2% and 94.9%, respectively). In this former study we could show that due to the higher electron withdrawing effect of the dithiomaleonitrile backbone the stability of the respective Pd(II) complex formed is less than that of a dithiobenzene derivative. On the other hand the percentage of metal extracted during one extraction step also depends on the hydrophilicity of the extractant, which is varied via the number of oxygen ether atoms within the chains connecting the chelating dithioether units. Although, due to the shorter chains and missing oxygen, **XAD2-3** contains a higher sulfur content than **XAD2-2** (Table 1) it extracted only 51.7% of the Pd(II) in the feed solution. With 69.8% the SIR **XAD2-4a** comprising the monomeric extractant, exhibited an extraction yield in between the other two amberlite resins. **XAD2-4b** was overloaded and the extractant washed off the solid support, which resulted in an oily film at the surface of the aqueous phase. Hence this SIR was not used for further experiments. That shows that amount of the extractant chosen for **XAD2-4a** is already near the maximal possible value.

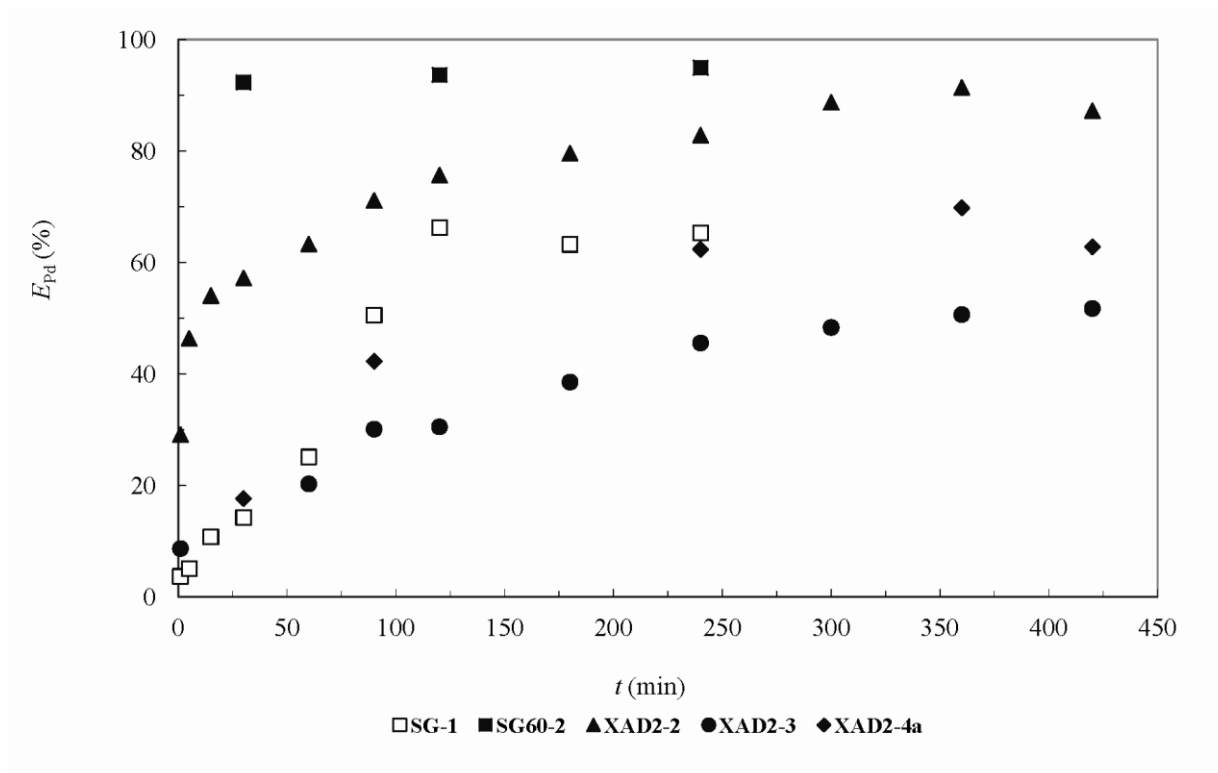


Fig. 1. SPE kinetics of the SIRs in batch tests ( $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M HCl).

### 3.1.2 Loading

In successive batch extraction experiments the effective Pd(II) capacity  $q_{\text{Pd}}$  of the SIRs was determined according to equation (2), where  $n$  is the number of extraction steps until the SIR was fully loaded,  $m$  is the mass of the SIR and  $V_i$  the volume of the aqueous phase.

$$q_{\text{Pd}} = \frac{\sum_{i=1}^n ([\text{Pd}]_0 - [\text{Pd}]_i^*) \cdot V_i}{m} \quad (2)$$

The effective capacities (Table 3) are generally lower than theoretically possible, relating to the content of sulfur  $x_{\text{S}}$  listed in Table 1 under the assumption that two sulfur atoms are needed to bind one Pd(II). In line with the trend deriving from Fig. 1 **XAD2-3** has the lowest loading capacity within the series of SIRs investigated. The capacity of the **XAD2-2** is nearly twice as much, although its content of chelating units is lower. Again, aside from the kinetics, there is no significant difference between **XAD2-2** and **SG60-2**, but the drop of the percentage of extraction plotted against the number of sequent extraction steps is much steeper for **SG60-2** than for **XAD2-2**. **SG-1** has a relatively low effective loading capacity, although in terms of the utilisation of chelating groups it possesses the best value. The highest loading capacity has

been achieved by **XAD2-4a**, which also contains the highest sulfur content. It is comparable to the loading capacity reported for SuperLig®2 from IBC (0.52 mmol/g).<sup>[26]</sup>

Table 3

The contact times for each extraction step, the number of steps and the palladium capacities as determined via batch experiments ( $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M HCl).

SIR	$t_{\text{contact}}$ (min)	n	$q_{\text{Pd}}$ (mmol/g)
SG-1	120	29	0.19
SG60-2	120	35	0.36
XAD2-2	300	35	0.32
XAD2-3	420	33	0.17
XAD2-4a	360	43	0.44
XAD2-4b	-	-	-

### 3.1.3 Elution

The SPE material is to be used for many extraction cycles. For regeneration the extractant is treated with an eluent, which re-extracts the metal into an aqueous phase. In SX experiments with the monomeric extractant **4**, a mixture of thiourea (tu) in hydrochloric acid was found to be a very fast stripping agent that also exhibited the highest stripping yields of the various candidates tested.<sup>[10]</sup> Hence this solution was also used for the elution of Pd(II) from the SIRs via successive batch experiments with 3 mL eluent at a time. As seen from Fig. 2, showing the Pd(II) content of each dose, the tu solution is a highly effective re-extractant that recovers the major part of the metal already in the first elution step. From the two SIRs containing silica gel (**SG-1**, **SG60-2**) and **XAD2-2** overall each 90% and 87% of the palladium, respectively, have been re-extracted. In the cases of **XAD2-3** and **XAD2-4a** the total percentage of Pd(II) that could be recovered was only 68% for both SIRs. It is possible that the remaining Pd(II) had migrated into regions that have been inaccessible for the eluent.

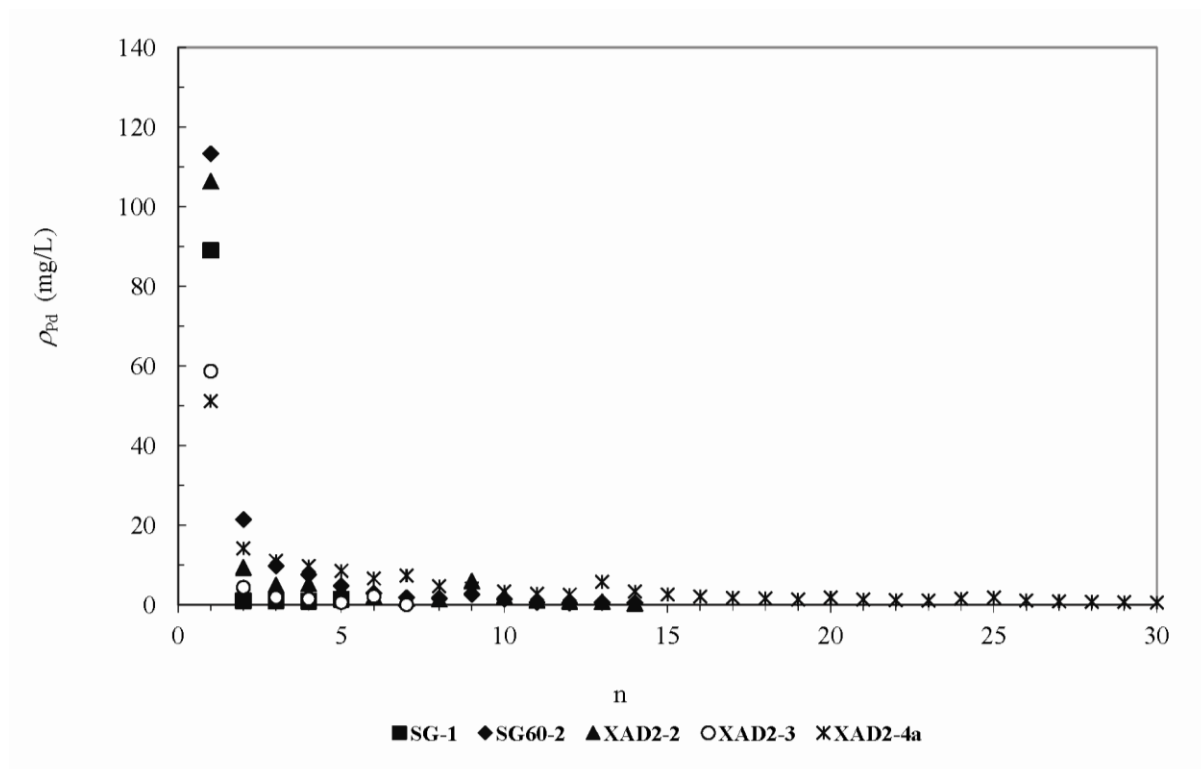


Fig. 2. Elution of the loaded SIRs in batch tests (see Table 3 for the initial Pd content; eluent: 0.5 M tu, 0.1 M HCl;  $t_{\text{contact}} = 15$  min).

### 3.2 Column experiments

#### 3.2.1 Synthetic model solution

Column experiments with the same model solution as that used in section 3.1 have confirmed the trend seen in the batch tests. A real S-shaped breakthrough curve could only be obtained with **SG60-2** at a flow rate of 1 ml/min (Fig. 3). The total capacity determined in this way was 0.48 mmol/g for the first extraction step. Elution with the thiourea mixture tested in section 3.1.3 recovered 98% of the palladium from the column material. The progression of the elution curve is similar to that in Fig. 2 - after only 3 mL already 61% of the palladium had been removed from the column. In a subsequent second and third extraction step the loading decreased to 0.33 and 0.31 mmol/g, respectively. This can be explained by extractant **2** being washed off the resin. Generally during extraction the SIR turns dark red. In this test run pure silica gel 60 was filled in a second column, which was situated behind the column containing the SIR. In the course of the run this silica gel turned orange, because the oligomers that have

been removed from the first column adsorbed on the silica gel in the second column so that palladium extraction took also place there.

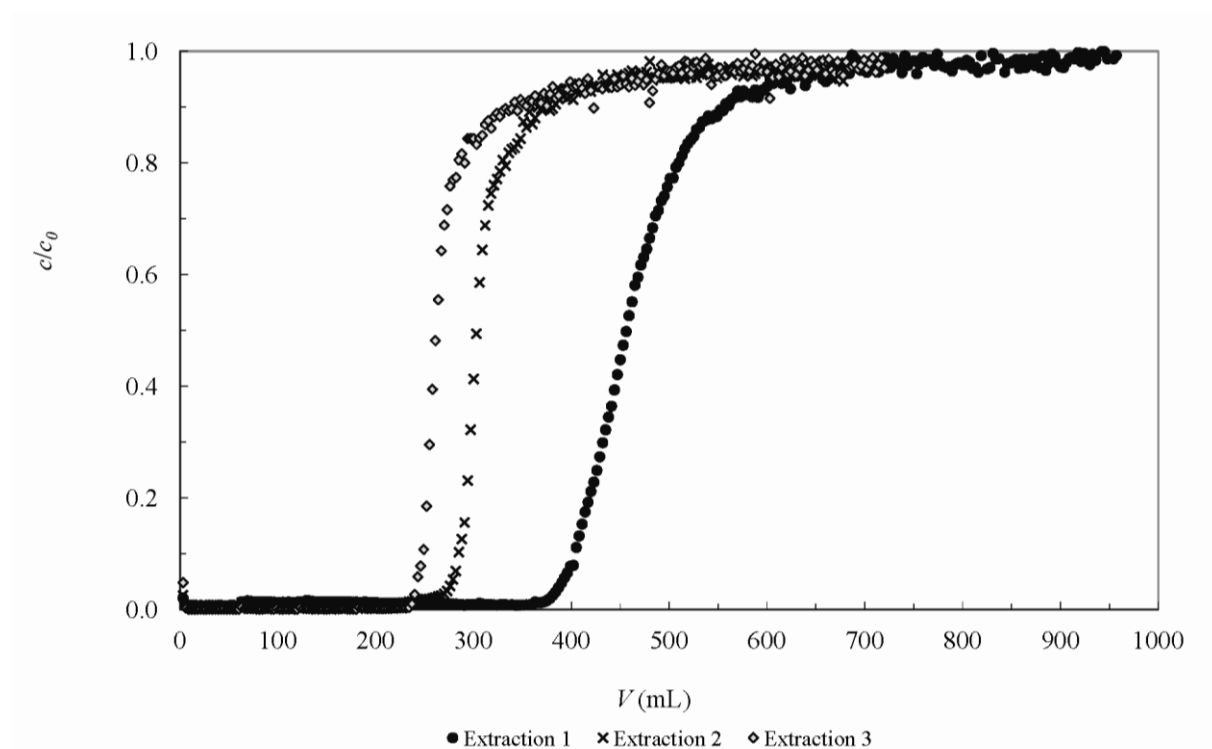


Fig. 3. Breakthrough curves showing 3 successive extraction steps of **SG60-2** ( $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M HCl; flow rate: 1 mL/min).

For the other SIRs much lower flow rates were needed. Otherwise the slope of the curve occurred right at the beginning of the run and afterwards constantly a few percent of the metal was extracted from the feed solution, so that  $c/c_0$  did not reach the value 1 (Fig. 4-6). In the case of **XAD2-2** even at 0.1 ml/min, which is the lowest flow rate that could be operated (Fig. 4), the maximum possible value for the extraction yields as observed in the batch tests was not reached. The reduction of the flow rate from 1 to 0.1 ml/min enhanced the loading of the column from 0.06 to 0.14 mmol/g, which still is much lower than the value obtained with **SG60-2**. In Fig. 5 it is demonstrated by means of **SG-1** that as long as the extraction curve has not reached the value 1 for  $c/c_0$ , a decrease of the flow rate has a positive effect, also in a running process. The loading achieved in this way was 0.04 mmol/g.

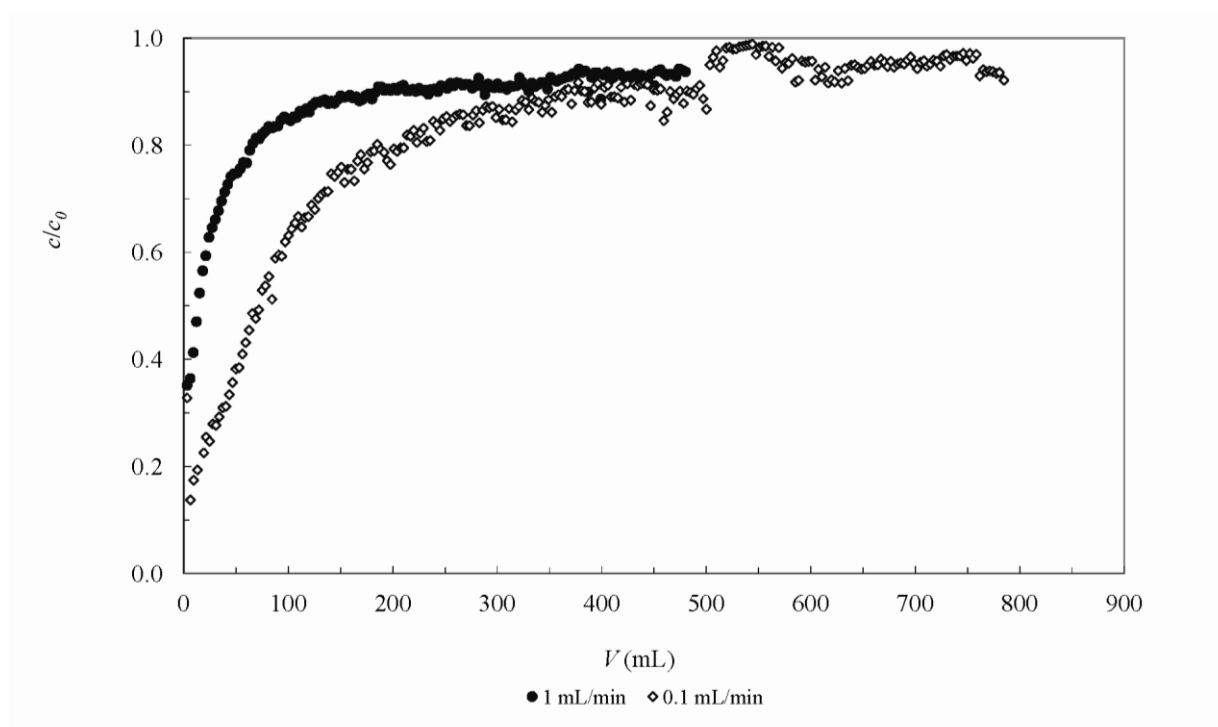


Fig. 4. Extraction curves of **XAD2-2** at different flow rates ( $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M HCl; flow rate: 1 mL/min and 0.1 mL/min).

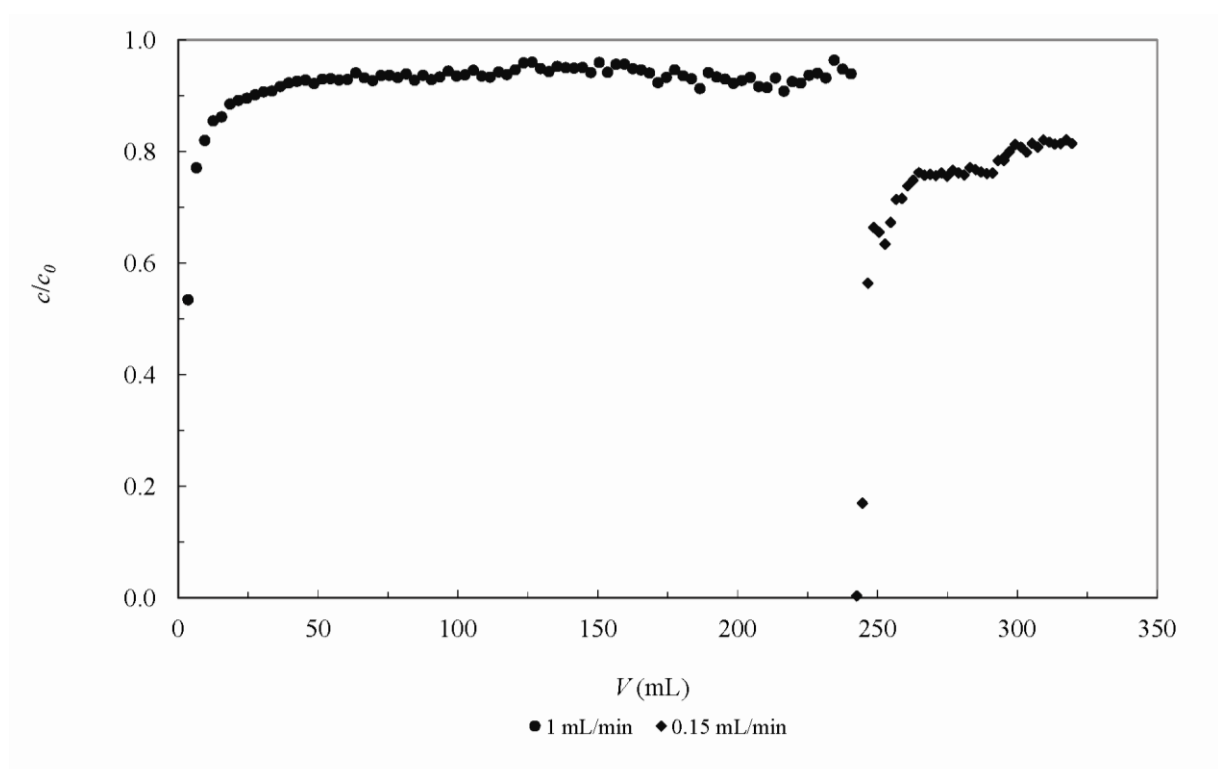


Fig. 5. Extraction curves of **SG-1** at different flow rates. ( $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M HCl; flow rate: 1 mL/min and 0.15 mL/min).

During the first loading **XAD-2-4a** extracted 0.16 mmol/g at a flow rate of 1 ml/min. The shape of the corresponding extraction curve appears unusual (Fig. 6). It starts at a very high  $c/c_0$  value and then decreases, caused by an increase of the extraction yields. After about 200 mL it bends upwards and finally is consistent with the expected curve progression. This might be correlated to a reorientation of the functional groups on the surface of the SIR. Other than in the case of **SG60-2** the loading of the second and third extraction increased to 0.19 and 0.2 mmol/g, respectively. The yields of all three elution runs have been constantly around 92 %.

Due to the low yields in the batch experiments no column experiments with **XAD2-3** were performed.

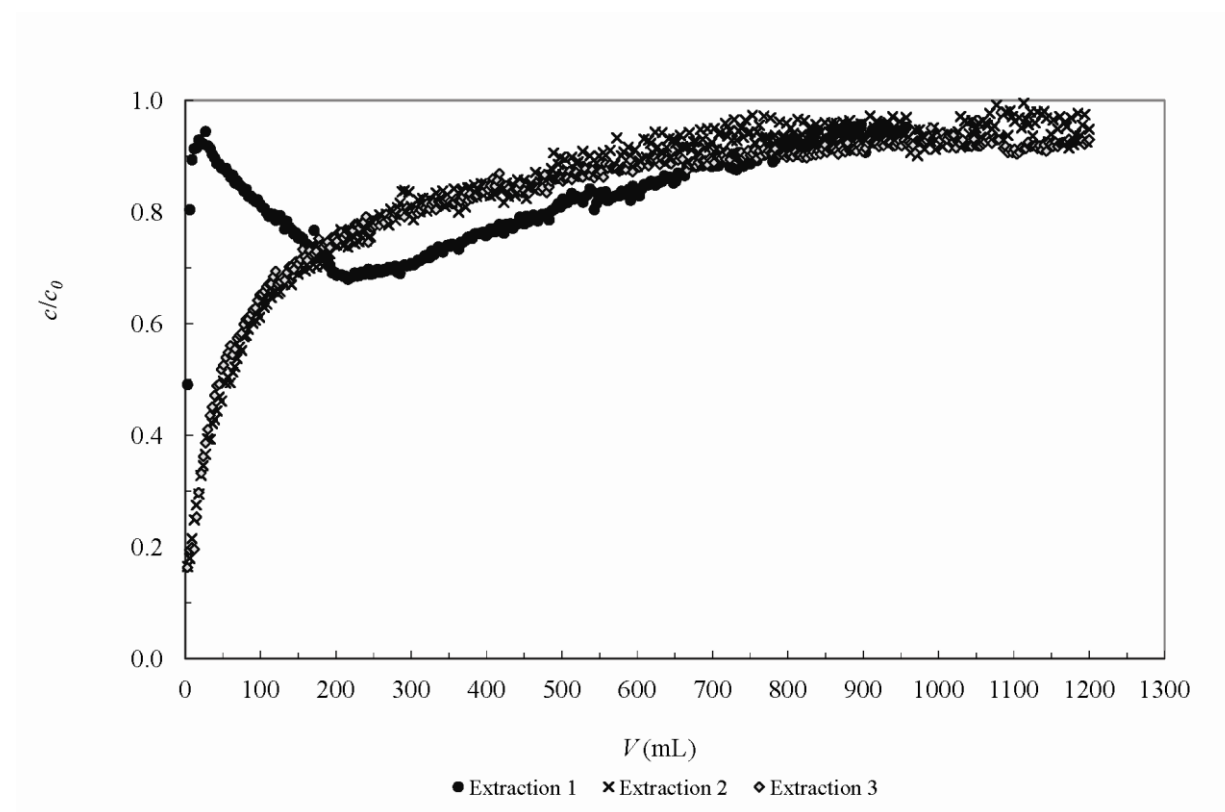


Fig. 6. Extraction curves showing 3 successive extraction steps of **XAD2-4a** ( $10^{-4}$  M Pd(II), 0.02 M HCl; flow rate: 1 mL/min).



### 3.2.2 Leach liquor

Compared to the synthetic model solution the leach liquor possesses a higher Pd(II) and HCl content. Additionally, Pt(IV) and Rh(III) along with a huge content of numerous other metals are contained (see Table 2). Fig. 7 shows several breakthrough curves gained with the leach liquor and **SG60-2**. Based on the experience from section 3.2.1 the SIR was rinsed before loading. That was done with 390 mL of deionised water being pumped through the column until no more absorption has been monitored in the UV/Vis spectra (characteristic bands of **2** occurred at 211, 249 and 301nm) implying that no more extractant was washed off the solid support. The loading capacities that have been achieved afterwards with the leach liquor are generally lower than those obtained with the synthetic model solution. Despite the initial rinsing they still decreased with each additional run from 0.22 mmol/g in the first run to 0.08 mmol/g in the fifth. Hence the hydrophilic silica gel is not an ideal supporting material for SIRs if they get in contact with a highly acidic feed.

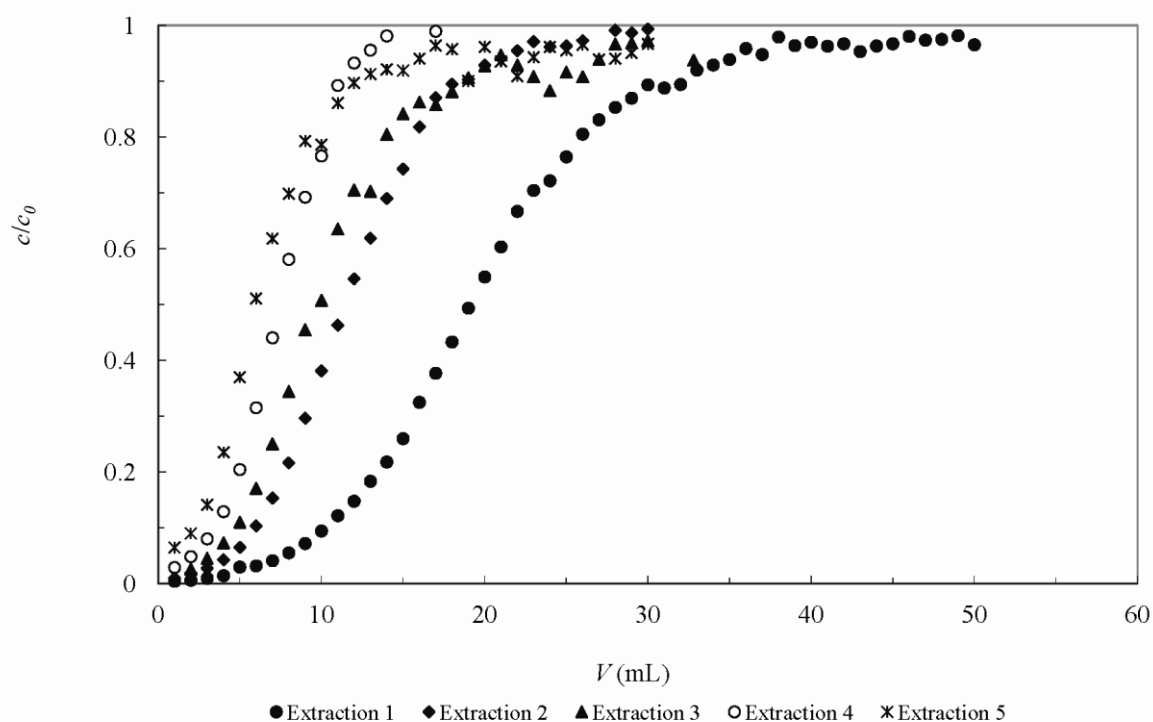


Fig. 7. Breakthrough curves showing five successive extraction steps of **SG60-2** (feed: dissolved automotive catalyst, see Section 2.1.3; flow rate: 1 mL/min).

The monomeric 1,2-dithiobenzene derivative 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene (**4**) exhibited an outstanding selectivity for Pd(II) in studies dealing with SX from the leach solution of an automotive catalyst.<sup>[4,10]</sup> Likewise, in preliminary SX batch tests with the same solution the oligomeric mixture **2**, which is based on 1,2-dithiobenzene too, did only extract Pd(II). However, besides a high concentration of palladium the eluate of **SG60-2** also contained small amounts of platinum, iron, aluminium and lead (Fig. 8). When the SIR was loaded with the leach liquor, a washing step has been performed before each elution run with the thiourea mixture. The first four washing steps on **SG60-2** were carried out with 30 mL of deionised water. In the wash step after the fifth loading 60 mL of deionised water and additionally 30 mL of 0.05 M HCl were used. That enhanced especially the separation factor towards iron, whose concentration in the first fraction of the HCl eluate compared to the last fraction of the H<sub>2</sub>O eluate markedly increased. For the fifth elution run the ratios of the overall mass of palladium recovered within that run to the overall mass of another metal in the eluate were in the following order: Pt (40) < Fe (~ 550) < Al (~ 650) < Pb (~ 1550).

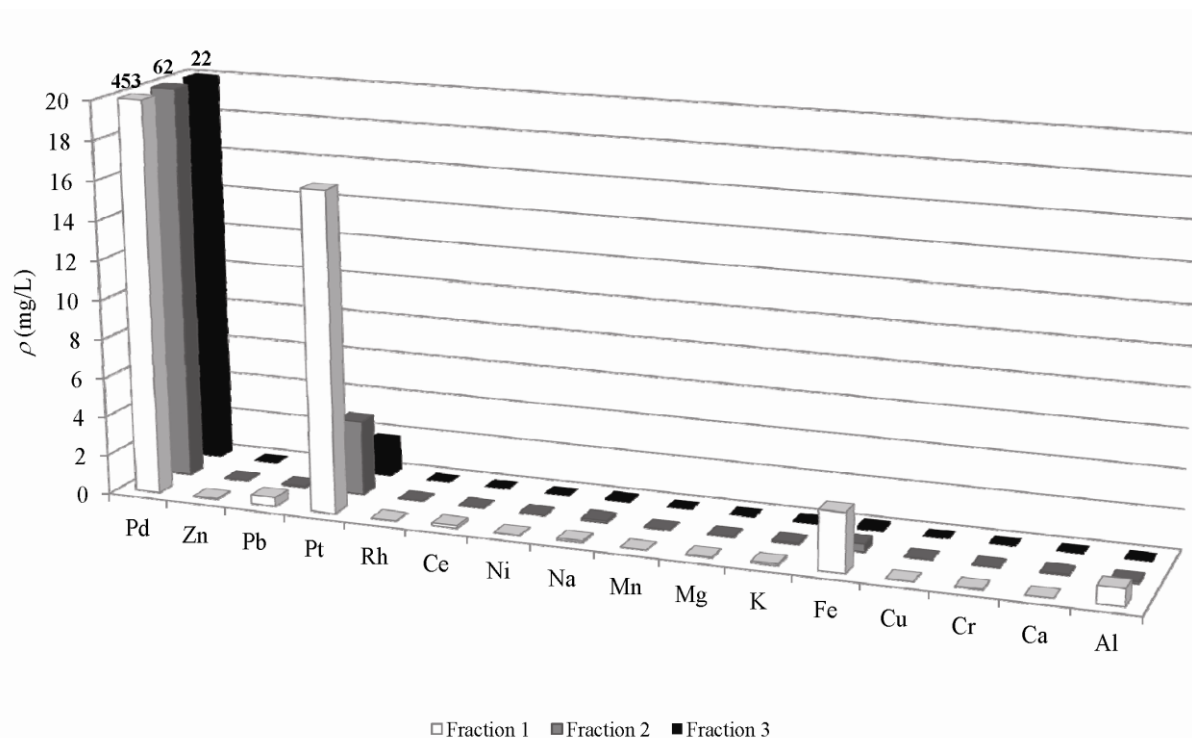


Fig. 8. Composition of the first three fractions of the eluate that was gained from **SG60-2** during the first elution run (loading: see extraction 1 in Fig. 7; eluent: 0.5 M tu, 0.1 M HCl; flow rate: 1 mL/min;  $V_{\text{Fraction}} = 3 \text{ mL}$ ).

Column experiments with the synthetic model solution have revealed that for **SG-1**, **XAD2-2** and **XAD2-4a** very low flow rates ( $< 0.1$  mL/min) are needed to realise usual breakthrough curves. Although such flow rates could not be achieved with our pump, column experiments with those SIRs and the leach liquor at higher flow rates have provided useful information about their extraction behaviour, their selectivity and reusability in that matrix.

Table 4

Five recurring cycles of column experiments with **XAD2-2**. Palladium capacities as determined via extraction and ratios of the overall mass of palladium to the overall mass of another metal as determined via elution (feed: dissolved automotive catalyst, see Section 2.1.3; eluent: 0.5 M tu, 0.1 M HCl; flow rate: 1 mL/min).

No. Cycle	$q_{\text{Pd}}$ (mmol/g)	$\frac{m_{\text{Pd}}}{m_{\text{Pt}}}$	$\frac{m_{\text{Pd}}}{m_{\text{Pb}}}$	$\frac{m_{\text{Pd}}}{m_{\text{Fe}}}$	$\frac{m_{\text{Pd}}}{m_{\text{Al}}}$
1	0.09	25	> 2000	~ 200	~ 500
2	0.07	19	> 2000	~ 550	~ 450
3	0.11	18	> 2000	~ 450	~ 300
4	0.10	6	> 2000	~ 400	~ 850
5	0.10	8	> 2000	~ 1200	~ 1550

The washing off that was observed with extractant **2** being impregnated into silica gel (**SG-60-2**) did not occur when amberlite was used as solid support (**XAD2-2**). Although the loading capacity gained with the leach liquor depends in a similar way on the flow rate like observed with the synthetic solution - 0.06 mmol/g at 1 mL/min and 0.15 mmol/g at 0.1 mL/min – recurring loading tests were performed at 1 mL/min. Table 4 shows that the loading capacities remain relatively stable. It therefore appears that in terms of retention forces towards the extractant, the organophilic XAD 2 is better suited as supporting material for the SIRs than silica gel. After loading the column was washed with 100 mL of deionised water and thereafter with 60 mL (in cycle number 1-3) and 100 mL (in cycle number 4-5) of 2 M HCl, respectively. Subsequently elution was again carried out with the tu mixture. The ratios of the overall masses of palladium to other metals in that eluate are comparable to those obtained with

**SG60-2** evidencing the good selectivity of our SPE material. The selectivity towards platinum decreases with an increasing number of cycles. That could be related to a partial oxidation of thioether groups and hence the formation of sulfoxides, which has been observed recently in SX experiments with the similar monomeric extractant **4**.<sup>[10]</sup> In highly acidic media, like the leach liquor, sulfoxides get protonated and ion exchange processes may occur.

The extraction performance of **XAD2-4a** in the leach liquor is similar to that of its oligomeric analogue **XAD2-2**. A decrease of the flow rate from 1 to 0.1 mL/min significantly enhances the loading capacity from 0.06 to 0.20 mmol/g. However, the capacity of the very first run (0.04 mmol/g at 1 mL/min) is generally lower than the following obtained under the same conditions (0.06 mmol/g at 1 mL/min), which is consistent with the findings of the experiments with the synthetic solution in section 3.2.1. The washing and elution procedure was done like described earlier for **XAD2-2**. The selectivity of **XAD2-4a** is comparable to that observed there, although for  $m_{Pd}/m_{Pt}$  no trend could be obtained.

In accordance with the results gained with monomeric maleonitrile dithioethers in SX experiments<sup>[4]</sup> **SG-1** did not extract any palladium from the leach liquor. This can be explained by the fact that due to the high electron withdrawing effect of the cyano groups the electron density on the sulfur atoms is largely reduced. Consequently at higher HCl concentrations the stability of a complex formed by a maleonitrile dithioether unit with Pd(II) is not high enough to compete with  $Cl^-$  for the complexation of the metal. Thus, in this case the chemical equilibrium lies on the side of  $[PdCl_4]^{2-}$ .

#### 4. Conclusions and outlook

A new series of oligomeric extractants **1-3** for Pd(II) containing chelating 1,2-dithioether units has been prepared in relatively simple one-pot syntheses. Those oligomers are analogues to monomeric solvent extractants which have been recently investigated.<sup>[4]</sup> The monomeric extractant **4**, that was found to exhibit the best SX characteristics in the prior study, as well as the oligomers **1-3** have been applied onto different supporting materials, namely silica gel and the amberlite XAD 2, in order to prepare novel SIRs. These have been subjected to SPE batch and column experiments with a synthetic solution and a leach liquor, originating from an automotive catalyst.

We demonstrated that generally all of these thioether SIRs are able to enrich Pd(II), but the SPE characteristics vary significantly depending on the supporting substrate, the chelating group and the side groups of the extractants. In conclusion the kind of the chelating dithioether unit – dithiomaleonitrile or dithiobenzene analogue - affects the extraction yield or loading capacity. Especially if the feed solution has a higher HCl content dithiobenzene extractants show a much better extraction performance. Additionally also the hydrophilicity of the extractants, which is related to the number of oxygen ether atoms within the chains, influences the extraction yield. The more oxygen atoms have been contained, the higher have been the extraction yields. The kinetics are mainly determined by the solid support - SIRs which contain silica gel coordinate palladium much faster than those that contain XAD 2.

Re-extraction of the loaded palladium in order to regenerate the SIRs for the next extraction cycle can be done with the eluent 0.5 M tu in 0.1 M HCl.

Evaluating the batch experiments **SG60-2** seemed to be the best SPE material out of the six SIRs investigated. It consists of the oligomeric extractant **2**, which is based on a dithiobenzene analogue connected via trioxaundecane groups, and silica gel and stands out by a good selectivity towards Pd(II), fast kinetics and a relatively high loading capacity. However, test runs in columns have revealed that the oligomer **2** did not adhere strongly enough on the silica gel resulting in a stepwise decrease of the loading capacity. This problem could be overcome with the comparable **XAD2-2**, which showed a similar loading capacity in batch tests. Yet, like all the SIRs composed of the organophilic XAD 2 that have been examined in this work, it has the disadvantage of relatively slow kinetics. That resulted in lower loading capacities in the column experiments, as we could not regulate the low flow rates that would have been ideal. Nonetheless it could be shown that both SIRs containing extractant **2** as well as **XAD2-4** are suitable for a specific recovery of Pd(II) from a leach liquor that also contains a huge amounts of other metals. By means of a washing step with HCl before elution the selectivity of the system could be further enhanced. Platinum was the only other metal that was detected in considerable amounts in the eluates occurring in mass ratio  $m_{Pd}/m_{Pt}$  in a range from 40 to 6. In recurring extraction/wash/elution cycles with **XAD2-2** that ratio seemed to degrade as the number of cycles increased. Besides that only small amounts of iron, aluminium and traces of lead could be found. Certainly, compared to the palladium content of the eluate the level of all these appears very low.

Having taken all these issues into account, for the promising SIRs, that contain extractant **2** or **4**, future work has to concentrate on a more profound validation of separation of palladium

from platinum, the reasons for the degeneration of the separation factor and the determination under which conditions these issues might be avoided. Furthermore for the realisation of higher loading capacities with the amberlite based SIRs **XAD2-2** or **XAD2-4a** the pumping-column setup has to be adapted to achieve lower flow rates or do test work on a larger scale of column. Another possibility is the preparation of SPE materials on the basis of silica gel that not only adsorbs the chelating dithiobenzene derivative but is covalently bound to it. According to the findings of this study these materials should be selective for Pd(II), exhibit fast kinetics and at the same time be reusable for many extraction cycles.

## Acknowledgements

We thank the Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AIF) and ReMetall Drochow GmbH for financial support.

## References

1. Hartley, F. R.; Murray, S. G.; Levason, W.; Soutter, H. E.; McAuliffe, C. A. Systematics of palladium(II) and platinum(II) dithioether complexes. The effect of ligand structure upon the structure and spectra of the complexes and upon inversion at coordinated sulphur. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *35*, 265–277.
2. Holdt, H.-J. Thiocrown compounds with 1,2-dicyano-1,2-dithioethene units. *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 477–482.
3. Drexler, H.-J.; Starke, I.; Grotjahn, M.; Kleinpeter, E.; Holdt, H.-J. Homologous series of the PdCl<sub>2</sub> and PtCl<sub>2</sub> complexes of maleonitrile-dithiacrown ethers: synthesis, crystal structures NMR spectroscopy and mass spectrometry. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 133–142.
4. Traeger, J.; Klamroth, T.; Kelling, A.; Lubahn, S.; Cleve, E.; Mickler, W.; Heydenreich, M.; Müller, H.; Holdt, H.-J. Complexation of palladium(II) with

- unsaturated dithioethers - a systematic development of highly selective ligands for solvent extraction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, . 2341-2352.
5. Bernardis, F. L.; Grant, R. A.; Sherrington, D. C. A review of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.* **2005**, 65, 205-217.
  6. Hagelüken, C.; Buchert, M.; Stahl, H. *Stoffströme der Platingruppenmetalle*; GDMB Medienverlag: Clausthal-Zellerfeld, 2005.
  7. Cole, S., Ferron, C. J. A review of the beneficiation and extractive metallurgy of the platinum-group elements: highlighting recent process innovations. In *The geology, geochemistry, mineralogy and mineral beneficiation of platinum-group elements*; Cabri, L. Ed.; Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum: Montreal, 2002; Vol. 54; pp 811-844.
  8. Butler, J. *Platinum 2011 Interim Review*, Johnson Matthey PLC: Royston, Hertfordshire, 2011.
  9. Crundwell, F. K., Moats, M. S., Ramachandran, V., Robinson, T. G., Davenport, W. G. *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum-group metals*, Elsevier: Oxford, 2011.
  10. Traeger, J., König, J., Städtke, A., Holdt, H.-J. Development of a solvent extraction system with 1.2-bis(2-methoxyethylthio)benzene for the selective separation of palladium(II) from secondary raw materials. *Hydrometallurgy* **2012**, 127-128, 30-38.
  11. Muhammed, M.; Zagorodni, A.A. Solvent extraction and materials science. In *Solvent extraction for the 21<sup>st</sup> century*, Proceedings of ISEC '99; Barcelona, Spain, July 11-16, 1999; Cox, M.; Hidalgo, M.; Valiente, M., Eds.; Society of Chemical Industry: London, 2001; Vol. 1; pp 9-17.
  12. Al-Bazi, S. J.; Chow, A. Platinum metals – solution chemistry and separation methods (ion-exchange and solvent extraction). *Talanta* **1984**, 31, 815-836.
  13. Hahn, S.; Holdt, H.-J. Extraction of hexachloroplatinate from hydrochloric acid solutions with phosphorylated hexanediol polymers. *React. Funct. Polym.* **2012**, DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.08.004.

14. Hubicki, Z.; Wołowicz, A. A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of palladium(II) complexes from acidic chloride media. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1414-1419.
15. Hubicki, Z.; Wołowicz, A. Selective adsorption of palladium(II) complexes onto the chelating ion exchange resin dowex M 4195 – kinetic studies. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 124-159.
16. Warshawsky, A.; Cortina, J. L.; Aguilar, M.; Jerabek, K. New developments in solvent impregnated resins. An Overview. In *Solvent extraction for the 21<sup>st</sup> century*, Proceedings of ISEC '99; Barcelona, Spain, July 11-16, 1999; Cox, M.; Hidalgo, M.; Valiente, M., Eds.; Society of Chemical Industry: London, 2001; Vol. 2; pp 1267-1272.
17. Warshawsky, A.; Cortina, J. L.; Jerabek, K. Solvent impregnated resin application on metal separation processes. In *Solvent extraction and liquid membranes*; Aguilar, M.; Cortina, J. L., Eds.; Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2008; pp 301-334.
18. Grote, M.; Kettrup A. Die Entwicklung edelmetallselektiver Extraktionsmittel und ihre Anwendbarkeit in der analytischen Chemie. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1989**, *335*, 698-711.
19. Tavlarides, L.L.; Lee, J.S.; Gomez-Salazar, S. New materials in solvent extraction. In *Solvent extraction and liquid membranes*; Aguilar, M.; Cortina, J. L., Eds.; Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2008; pp 225-260.
20. Rovira, M.; Cortina, J.L.; Sastre, A.M. Strategies for platinum group metal (PGM) separation using impregnated resins. In *Solvent extraction for the 21<sup>st</sup> century*, Proceedings of ISEC '99; Barcelona, Spain, July 11-16, 1999; Cox, M.; Hidalgo, M.; Valiente, M., Eds.; Society of Chemical Industry: London, 2001; Vol. 1; pp 771-775.
21. Gonzalo, A.; Muraviev, D.; Valiente, M. Influence of polymeric support on selectivity of extractants in solvent impregnated resins. In *Solvent extraction for the 21<sup>st</sup> century*, Proceedings of ISEC '99; Barcelona, Spain, July 11-16, 1999; Cox, M.; Hidalgo, M.; Valiente, M., Eds.; Society of Chemical Industry: London, 2001; Vol. 2; pp 1273-1277.
22. Cortina, J.L.; Miralles, N.; Sastre, A.; Aguilar, M.; Profumo, A.; Pesavento, M. Solvent impregnated resins containing cyanex 272. Preparation and application to the extraction and separation of divalent metals. *React. Polym.* **1992**, *18*, 67-75.

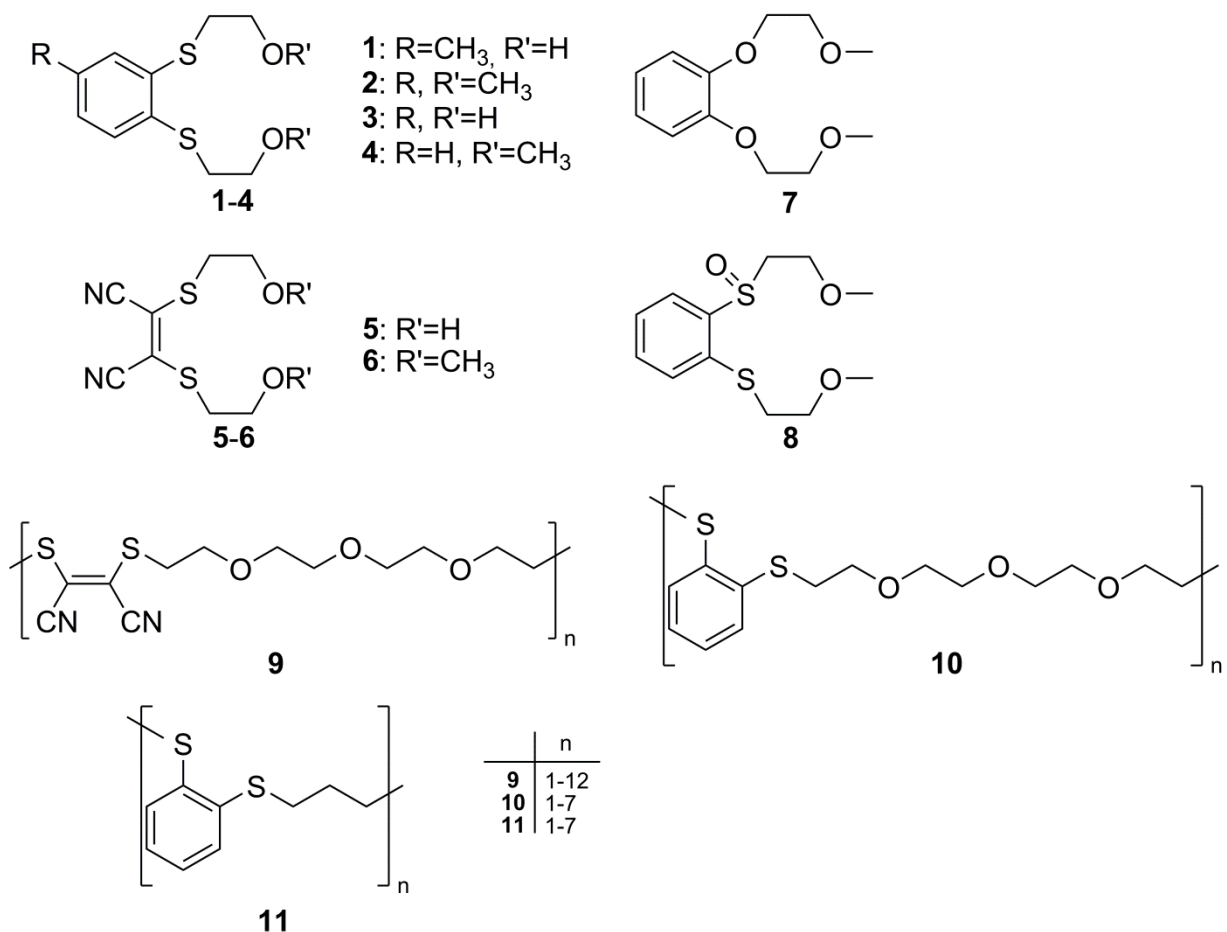


- 
23. Bähr, D.G; Schleitzer, G. Carbon disulfide and carbon diselenide. II. The condensing and spontaneous desulfidizing of salts and esters of cyanodithioformic acid. Free cyanodithioformic acid. *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 438-443.
  24. Pederson, C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts. *JACS* **1967**, *89*, 7017-7036.
  25. Giolando, M.; Kirschbaum, K. An efficient one-pot synthesis of 1,2-benzenedithiol from benzenethiol. *Synthesis* **1992**, *5*, 451-452.
  26. Traczyk, F.P.; Bruening, R.L.; Dale, J.B. The application of molecular recognition technology (MRT) for removal and recovery of metal ions from aqueous solutions. *Schriftenr. D. GDMB* **1998**, *82*, 269-277.

## 3 Diskussion

### 3.1 Einordnung der synthetisierten Verbindungen

Ziel der Arbeit war es neue Palladium(II)-selektive Flüssig-Flüssig- und Fest-Flüssig-Extraktionsmittel zu entwickeln, die auch für eine industrielle Anwendung von Interesse sein können. Dafür wurden die in Schema 2 gezeigten ungesättigten 1,2-Dithioetherderivate sowie einige Vergleichsverbindungen synthetisiert.



Schema 2. Synthetisierte Liganden.

Für systematische strukturchemische Untersuchungen (Kapitel 2.1) wurde zunächst eine Reihe von sechs ungesättigten 1,2-Dithioetherliganden **1-6** dargestellt. Bei den Liganden **1** und **2** sowie **3** und **4**, welche ein 4-Methylbenzen- bzw. Benzen-Grundgerüst enthalten, ist die ungesättigte Einheit Teil eines aromatischen Rings. Die Liganden **5** und **6** sind Dithiomaleonitril-derivate, das heißt, an der 1,2-Dithioethen-Einheit sind zwei Cyanogruppen gebunden. Die Elektronendichte an den Schwefelatomen der Dithioethen-Einheit wird durch

die verschiedenen ungesättigten Gruppen unterschiedlich stark reduziert. Zur Variation der Hydrophilie enthalten die Liganden **1**, **3** und **5** 2-Hydroxyethyl- und die Liganden **2**, **4** und **6** 2-Methoxyethyl-Seitenketten. Bei Flüssig-Flüssig-Extraktionsuntersuchungen mit dem Benzendithioether **4** (Kapitel 2.2) diente der Benzentetraether **7** als Vergleichsverbindung. Er besitzt anstelle der gemäß des HSAB-Prinzips<sup>[72]</sup> weichen Schwefel-Donoratome harte Sauerstoff-Donoratome. Das Thioethersulfoxid **8** ist die erste oxidierte Stufe von Ligand **4** und wurde ebenfalls für die Flüssig-Flüssig-Extraktionsuntersuchungen (Kapitel 2.2) sowie einen Strukturvergleich (Kapitel 2.3) des Palladium(II)-Koordinationskomplexes von Ligand **8** mit dem von Ligand **4** synthetisiert. Bei den für die Darstellung der SIRs (Kapitel 2.4) synthetisierten Extraktionsmitteln **9-11** handelt es sich um Mischungen oligomerer Verbindungen mit den in Schema 2 dargestellten Wiederholungseinheiten. Analog zu den monomeren Extraktionsmitteln besitzen auch sie chelatisierende, ungesättigte 1,2-Dithioether-Gruppen, die entweder auf Dithiomaleonitril-Einheiten basieren (**9**) oder in ein aromatisches Ringsystem eingebettet sind (**10**, **11**). Diese sind entweder über Tris(oxyethylen)ethylen- (**9**, **10**) oder Trimethylen-Brücken (**11**) miteinander verknüpft.



Palladium(II)-Komplex eines ungesättigten 1,2-Dithioethers - beide Formen isoliert und durch Röntgenkristallstrukturanalysen belegt werden (Abb. 2). Drexler *et al.* synthetisierten Dichlorido[1,2-bis(methylthio)maleonitril]palladium(II) nur in der racemischen Form.<sup>[68]</sup>

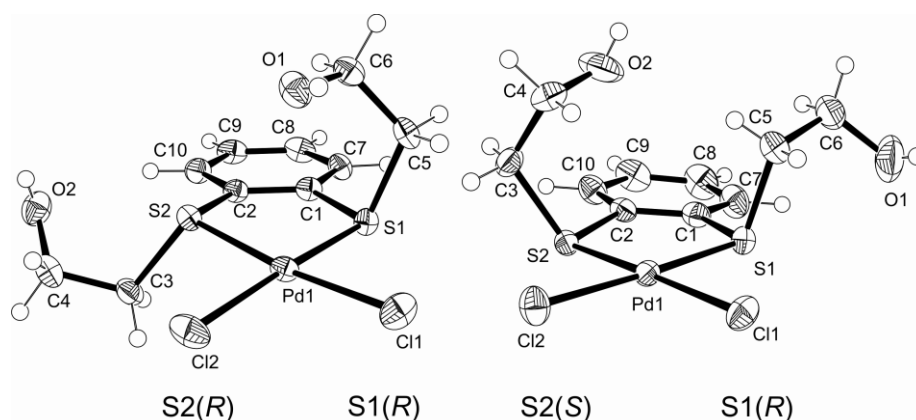


Abb. 2. Kristallstrukturen der Diastereomere  $(R,R)$ -[PdCl<sub>2</sub>(**3**)] und  $(S,R)$ -[PdCl<sub>2</sub>(**3**)] (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Im Gegensatz zu den literaturbekannten  $\kappa^2S,S'$ -Chelatkomplexen von strukturverwandten Kronenetherliganden<sup>[67,68,80,81]</sup> sind die Palladium(II)-Komplexe der offenkettigen ungesättigten 1,2-Dithioetherliganden in Lösung bei Raumtemperatur relativ flexibel. Anschließende NMR-Untersuchungen (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR sowie HSQC-NMR-Experimente) mit [PdCl<sub>2</sub>(**2**)] und [PdCl<sub>2</sub>(**4**)] bei tiefen Temperaturen (213, 243, 273 K) haben gezeigt, dass die Komplexe zwischen den verschiedenen Konformationen wechseln können. Während bei 298 K nur stark verbreiterte <sup>1</sup>H-Signale detektiert werden, spalten sich diese bei tieferen Temperaturen auf. Bei 213 K sind schließlich zwei Signalsätze, die in einem Verhältnis von ca. 1:4 zueinander auftreten, zu erkennen. (Anhang A1, Abb. S6 und S7; Kapitel 2.1, Abb. 5) Sie entsprechen jeweils einem der möglichen Diastereomere. Abel *et al.* postulierten für den Umwandlungsmechanismus der analogen Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe von 1,2-Bis(methylthio)benzen und 4-Methyl-1,2-bis(methylthio)benzen eine pyramidale Inversion an den Schwefelatomen.<sup>[71]</sup> Sie bestimmten zudem die Koaleszenztemperatur von Dichlorido[1,2-bis(2-methylthio)benzen]palladium(II) ( $T_c = 228$  K) und berechneten davon ausgehend eine Energiebarriere  $\Delta G^\ddagger$  von ca. 50 kJ mol<sup>-1</sup>. Gemäß ihren Berechnungen ist die *anti*-Stellung der Arme thermodynamisch stabiler als die *syn*-Stellung. Die Koaleszenztemperatur von [PdCl<sub>2</sub>(**2**)] und [PdCl<sub>2</sub>(**4**)] im <sup>1</sup>H-Spektrum liegt im Bereich zwischen 213 und 243 K, so dass davon ausgegangen werden kann, dass ihre Energiebarrieren in derselben Größenordnung liegen wie die des literaturbekannten Dichlorido[1,2-bis(2-methylthio)benzen]palladium(II). Beim Vergleich der <sup>13</sup>C-Verschiebungen der Liganden (Kapitel 2.1, Tabelle 2) mit denen der entsprechenden Palladium(II)-Komplexe fällt auf, dass insbesondere die Resonanzen der am Schwefel benachbarten Methylengruppen stark zu tiefem Feld verschoben sind (ca. 9-11 ppm). Diese Änderungen sind ausgeprägter als diejenigen, die von Drexler *et al.* für mn-12S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und [PdCl<sub>2</sub>(mn-12S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)] gefunden wurden (ca. 6 ppm).<sup>[68]</sup> Dies deutet bereits darauf hin, dass die [PdCl<sub>2</sub>(L)] Komplexe der aromatischen

offenkettigen 1,2-Dithioetherliganden **2** und **4** stabiler sind als der PdCl<sub>2</sub>-Komplex des präorganisierten Maleonitril-Dithiokronenethers mn-12S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

In den nächsten Abschnitten wird dargelegt wie sich die variierenden Grundgerüste, welche in unterschiedlichem Ausmaß Elektronendichte von den Schwefelatomen abziehen, auf die elektro- und photochemischen Eigenschaften und die Komplexstabilität auswirken.

Thioether reagieren unter milden Oxidationsbedingungen zu Sulfoxiden<sup>[75]</sup> und schließlich zu Sulfonen<sup>[50,76-78]</sup>. In Sulfonen sind die freien Elektronenpaare der Schwefelatome durch Sauerstoffatome gebunden und können keine Metall-Ligand-Bindung mehr ausbilden. Im Hinblick auf den oxidierenden Charakter der Speiselösung (1,05 V *versus* SHE) war die Oxidationsbeständigkeit der potentiellen Extraktionsmittel deshalb von besonderer Bedeutung und es wurden von vornherein nur Liganden mit elektronenziehenden Grundgerüsten dargestellt. Für voltammetrische Vergleichsmessungen wurde zudem die Referenzverbindung (Z)-1,2-Bis(methylthio)ethen (BMTE)<sup>[79]</sup>, die keine elektronenziehenden Gruppen an der Doppelbindung enthält, synthetisiert. Wie in Tabelle 3 ersichtlich ist, erhöht die Einführung der elektronenziehenden Grundgerüste das Oxidationspotential  $E_p^{Ox}$  der Liganden erheblich. Die gemessenen Werte steigen auf folgende Weise an: BMTE << 4-Methylbenzen-Grundgerüst (**1**, **2**) < Benzen-Grundgerüst (**3**, **4**) << Doppelbindung mit Cyanogruppen (**5**, **6**). Das Oxidationspotential der Dithiomaleonitril-Liganden **5** und **6** ist fast doppelt so hoch wie das von BMTE. DFT-Berechnungen der Molekülorbitale der Liganden **3** und **6** zeigen exemplarisch, dass das jeweilige HOMO trotz des starken Elektronenzugs der Maleonitril- (**6**) bzw. der Benzen-Einheit (**3**) weiterhin hauptsächlich an den freien Elektronenpaaren der Schwefelatome lokalisiert ist (Kapitel 2.1, Abb. 3; Anhang A1, Abb. S3).

Der Einfluss der elektronenziehenden Grundgerüste zeigte sich auch bei den UV/Vis-absorptionsspektroskopischen Untersuchungen der Liganden **1-6**. Die intensive Bande in den Spektren von **5** und **6** (Kapitel 2.1, Abb. 7) bei 341 bzw. 340 nm ist typisch für Verbindungen mit Dithiomaleonitril-„push-pull“- $\pi$ -Elektronensystem.<sup>[67,82,83]</sup> Es wird ein interner „charge transfer“ (Ladungsübergang) von den Schwefelatomen zur Maleonitril-Einheit angeregt, der durch die Palladium(II)-Komplexierung unterdrückt wird. Schwarze *et al.* belegten dies anhand theoretischer Berechnungen der angeregten Zustände eines Anthryldithiomaleonitrilderivates.<sup>[83]</sup> Die Bande bei 275 bzw. 276 nm entspricht dem  $\pi-\pi^*$ -Übergang der Doppelbindung. Die UV/Vis-Spektren der Liganden mit aromatischem Grundgerüst (**1-4**) weisen charakteristische Banden um 215, 247 und 300 nm auf. (Kapitel 2.1, Abb. 6; Anhang A1, Abb. S8-S10). Gemäß den DFT Berechnungen von Ligand **3** kann die Absorption bei 300 nm einem HOMO-LUMO „charge transfer“ vom Schwefel zum aromatischen Ring zugeordnet werden. Dieser ähnelt dem für die Dithiomaleonitril-Liganden beschriebenen Übergang. Da der elektronenziehende Effekt des aromatischen Rings geringer ist als der der Maleonitril-Einheit, findet die Anregung jedoch bei einer kleineren Wellenlänge statt. Der zweite Übergang erfolgt vom HOMO-1, das ebenfalls vom freien Elektronenpaar eines Schwefelatoms dominiert wird, ins LUMO. Die Bande bei 215 nm entspricht einer Anregung vom HOMO in das LUMO+1, dem  $\pi^*$ -Orbital des aromatischen Rings. Die

korrespondierenden Komplexe  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  ( $\text{L} = \mathbf{1-4}$ ) weisen bei ca. 380 nm einen d-d-Übergang auf.

Tabelle 3. Mittels DPV-Messungen bestimmte Oxidationspotentiale  $E_p^{\text{Ox}}$  von BMTE, **1-6** und  $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$  ( $\text{L} = \mathbf{1-4, 6}$ ) sowie die per UV/Vis-Titration ermittelten Komplexstabilitätskonstanten  $\log K$  für  $[\text{PdX}_2(\text{L})]$  und  $[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}$  ( $\text{L} = \mathbf{1-4, 6}$ ).

L	$E_p^{\text{Ox}}(\text{L})$ [V] <sup>[a]</sup>	$E_p^{\text{Ox}}([\text{PdCl}_2(\text{L})])$ [V] <sup>[a]</sup>	$\log K_{[\text{PdX}_2(\text{L})]}$ <sup>[b]</sup>	$\log K_{[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}}$ <sup>[b]</sup>
BMTE	+0,93 ( $\pm$ 0,02)	n. b.	n. b.	n. b.
<b>1</b>	+1,21 ( $\pm$ 0,02)	+1,63 ( $\pm$ 0,02)	7,98 ( $\pm$ < 0,01)	5,81 ( $\pm$ 0,01)
<b>2</b>	+1,22 ( $\pm$ 0,02)	+1,72 ( $\pm$ 0,02)	6,01 ( $\pm$ < 0,01)	5,65 ( $\pm$ < 0,01)
<b>3</b>	+1,29 ( $\pm$ 0,02)	+1,62 ( $\pm$ 0,02)	7,99 ( $\pm$ 0,03)	5,01 ( $\pm$ 0,02)
<b>4</b>	+1,29 ( $\pm$ 0,02)	+1,74 ( $\pm$ 0,02)	5,97 ( $\pm$ 0,12)	4,67 ( $\pm$ 0,02)
<b>5</b>	+1,79 ( $\pm$ 0,02)	n. b.	n. b.	n. b.
<b>6</b>	+1,84 ( $\pm$ 0,02)	+1,81 ( $\pm$ 0,02)	4,74 ( $\pm$ 0,09)	-

[a] Lösungsmittel Acetonitril; *versus* SCE.

[b] Lösungsmittel Wasser; X = Cl<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O.

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie konnten die Komplexbildungsreaktionen der Liganden **1-4** und **6** mit Palladium(II) in Wasser untersucht werden. Zum einen wurde durch diese Titrationsexperimente der Verlauf der Komplexbildung nachvollzogen (Kapitel 2.1, Abb. 6, Abb. 7; Anhang A1, Abb. S8-S10), zum anderen erfolgte die Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten  $\log K$  (Tabelle 3). Es fällt auf, dass der Trend der  $\log K_{[\text{PdX}_2(\text{L})]}$ -Werte innerhalb der Reihe 4-Methylbenzen- (**2**), Benzen- (**4**), Maleonitril-Grundgerüst (**6**) dem der Oxidationspotentiale der Liganden genau entgegengesetzt gerichtet ist. Das heißt, je stärker der elektronenziehende Effekt durch die ungesättigte Einheit ausgeprägt ist, desto geringer ist die Stabilität der 1:1-Komplexe. Zwar ist der Unterschied zwischen den beiden aromatischen Komplexen  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{2})]$  und  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{4})]$  nur minimal, der Wert der Stabilitätskonstanten von  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{6})]$  liegt im Vergleich jedoch deutlich darunter. Dieser Wert ist zudem wesentlich geringer als der Literaturwert vom analogen Kronenether-Komplex  $[\text{PdCl}_2(\text{mn-12S}_2\text{O}_2)]$  ( $\log K = 6,2$  in Methanol).<sup>[67]</sup> Der Entropieverlust im Zuge der Chelatbildung ist bei einem offenkettigen Liganden trotz der bereits erwähnten Inversion an den Schwefelatomen und der damit einhergehenden Bewegung der Seitenarme größer als bei einem starren Kronenether. Dies indizieren auch die sinkenden Komplexstabilitätskonstanten größerer und somit weniger starrer Kronenether wie mn-18S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Dessen Palladium(II)-Komplexstabilitätskonstante ( $\log K = 4,7$  in Methanol)<sup>[67]</sup> stimmt mit dem für  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{6})]$  ermittelten Wert fast überein. Interessanterweise erfolgt bei einem

Konzentrationsüberschuss der Liganden **1-4** zuerst die Bildung eines 1:2 (Pd:L)-Komplexes, der sich jedoch bei einer Zunahme der Palladium(II)-Konzentration in den stabileren 1:1-Komplex umwandelt. Der Unterschied zwischen den Komplexen die auf 1,2-Dithio-4-methylbenzen und denen, die auf 1,2-Dithiobenzen basieren, zeigt sich in den  $\log K_{[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}}$ -Werten deutlicher als bei den 1:1-Komplexen (siehe Tabelle 3).

Neben den Grundgerüsten beeinflusst auch die Art der Seitenketten der 1,2-Dithioether die Eigenschaften der Palladium(II)-Komplexe.

Während die Oxidationspotentiale der aromatischen Liganden mit den Grundgerüsten variieren, zeigt sich bei den Potentialen der 1:1-Komplexe eher eine Abhängigkeit von den Seitenketten (Tabelle 3; Kapitel 2.1, Tabelle 1). So sind die Beträge der Oxidations- und Reduktionspotentiale der Komplexe mit den 2-Hydroxyethyl-Seitenketten  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{1})]$  und  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]$  geringer als die von  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{2})]$  und  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{4})]$ , welche 2-Methoxyethyl-Seitenketten enthalten. Durch die Komplexierung von Palladium(II) wird die Elektronendichte an den Schwefelatomen der Liganden weiter reduziert. Theoretische Berechnungen vom Komplex  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]$  zeigen beispielhaft, dass die Oxidation deshalb nicht mehr an den Schwefelatomen erfolgt. Das HOMO von  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]$  liegt energetisch niedriger als das von **3** und ist hauptsächlich an den Chloratomen lokalisiert. Auch ein Vergleich der berechneten elektrostatischen Potentiale (ESP) des neutralen und des kationischen Komplexes legt nahe, dass die Oxidation nunmehr an den Chloratomen stattfindet. Die größte Änderung der negativen Partialladung erfolgt nicht an den Schwefelatomen ( $\Delta = 0,19 e$ ) sondern an der  $\text{PdCl}_2$ -Einheit ( $\Delta = 0,54 e$ ). Da das berechnete LUMO des Komplexes eine große  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital-Beteiligung aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass die Reduktion am Metallzentrum stattfindet. Möglicherweise hängt der Einfluss der Seitenketten auf die Potentiale der Chelatkomplexe mit einer schwachen  $\text{Pd}^{\text{II}}\text{-O}$ -Wechselwirkung zusammen. Diese konnte in den Kristallstrukturen der Komplexe, deren Seitenarme in *anti*-Konformation zueinander stehen, beobachtet werden (Kapitel 2.1, Abb. 2) und ist auch im HOMO der optimierten Struktur von  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]$  erkennbar (Kapitel 2.1, Abb. 3). Die Art der Endgruppe an den Seitenketten spiegelt sich überdies in den  $\log K_{[\text{PdX}_2(\text{L})]}$ -Werten wider. Die 1:1-Komplexe mit 2-Hydroxyethyl-Seitenketten sind im Wasser stabiler als die 2-Methoxyethyl-Analoga (Tabelle 3).

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Liganden **1-4** und **6** mit Palladium(II) definierte Chelatkomplexe bilden, sollte ihre Eignung als Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel überprüft werden. Von besonderem Interesse war dabei die Frage, inwieweit sich der variierende Elektronenzug an den Schwefelatomen und die polaren Seitenketten der neuen 1,2-Dithioetherliganden auf die Extraktionsausbeute und die Extraktionskinetik auswirken und ob diese neuen Liganden Vorteile gegenüber bekannten Extraktionsmitteln bieten. Alle Versuche wurden in einem Chloroform/Wasser-System durchgeführt. Während die organische Phase jeweils aus einer  $10^{-2}$  M Lösung des entsprechenden Liganden in Chloroform bestand, wurde die Zusammensetzung der wässrigen Phase schrittweise von einer



Modelllösung mit relativ geringem Palladium(II)-Gehalt ( $c_0(\text{Pd})_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$ ) und niedriger Salzsäurekonzentration ( $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) zu einer industriellen Laugungslösung ( $c_0(\text{Pd})_{\text{aq}} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} \approx 2 \text{ M}$ ) modifiziert.

Zunächst wurden Extraktionsversuche (Kapitel 2.1, Abb. 8) mit allen neuen 1,2-Dithioetherliganden (**1-6**) sowie den industriellen Extraktionsmitteln Di-*n*-hexylsulfid und Aloxime®840 (siehe Schema 1) als Referenzsubstanzen durchgeführt ( $c_0(\text{Pd})_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$ ;  $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ). Zwar sind die im Vorfeld ermittelten Palladium(II)-Komplexstabilitätskonstanten der aromatischen Liganden mit 2-Hydroxyethyl-Seitenketten **1** und **3** besonders hoch (siehe Tabelle 3), ihre Extraktionsausbeuten *E* liegen jedoch überraschenderweise bei 0%. Wie bereits bei den Kristallisationsversuchen und UV/Vis-Titrationsexperimenten beobachtet, bildet das 1,2-Dithiomaleonitrilderivat **5** auch während der Extraktionsuntersuchungen mit Palladium(II) ein unlösliches Pulver. Es ist deshalb als Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel ungeeignet. Die Überführung des Palladiums von der wässrigen in die organische Phase gelingt nur mit jenen neuen 1,2-Dithioetherliganden, die 2-Methoxyethyl-Seitenketten aufweisen. Die Extraktionsausbeuten der aromatischen Liganden **2** und **4** liegen bei 100%, während mit dem 1,2-Dithiomaleonitrilderivat **6** nur 58% des Palladium(II) extrahiert werden. Im Vergleich zu den beiden industriellen Extraktionsmitteln stellt sich das Extraktionsgleichgewicht der 2-Methoxyethyl-haltigen 1,2-Dithioetherliganden, insbesondere **2** und **4**, extrem schnell ein. Während mit Di-*n*-hexylsulfid und Aloxime®840 jeweils 5 h zur Gleichgewichtseinstellung benötigt werden, dauert es mit den Liganden **2** und **4** nur ca. 30 min.

Diese schnelle Extraktionskinetik liegt unter anderem in den polaren 2-Methoxyethyl-Seitenketten begründet. Dies demonstriert ein Vergleichsexperiment mit dem unpolaren 1,2-Bis(methylthio)-4-methylbenzen, Ligand **2** und 4-Methylbenzodithio-12-Krone-4 (Kapitel 2.1, Abb. 9). Während sich die Extraktionsausbeuten der Liganden, die alle auf demselben 4-Methylbenzen-Grundgerüst basieren, im Gleichgewicht kaum unterscheiden, variiert die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung enorm. Sie steigt in der Reihenfolge: Methyl < 2-Methoxyethyl-Gruppe < 4-Methylbenzodithio-12-Krone-4. Eine Erhöhung der Polarität durch die Seitenketten steigert die Phasengrenzflächenaktivität und damit die Extraktionsgeschwindigkeit. Allerdings sind der Ligand **2** und die 4-Methylbenzodithio-12-Krone-4 ungefähr gleich polar. Die im Vergleich zu **2** schnellere Extraktionskinetik erklärt sich mit der Starrheit und damit verbundenen besseren Präorganisation des Thiokronenethers. UV/Vis-Untersuchungen zeigen, dass der analoge Ligand mit 2-Hydroxyethyl-Seitenketten (**1**) im Extraktionsexperiment ebenfalls Palladium(II)-Komplexe ausbildet. Aufgrund seiner relativ guten Wasserlöslichkeit verbleiben diese allerdings in der wässrigen Phase. Das heißt, die Liganden **1** und **3** sind als Extraktionsmittel für die Flüssig-Flüssig-Extraktion (organisches Lösemittel/Wasser) zu polar.

Der Unterschied in den Extraktionsausbeuten zwischen den aromatischen Liganden (**2, 4**) und 1,2-Dithiomaleonitrilderivat **6** prägt sich bei einer Erhöhung der Salzsäurekonzentration der wässrigen Lösung noch stärker aus (Kapitel 2.1, Abb. 10). Während **2** und **4** selbst bei einer HCl-Konzentration von 6 M noch annähernd 100% des Palladiums extrahieren, sinkt die Extraktionsausbeute von **6** bereits bei geringer Salzsäure-Zugabe dramatisch. Schon bei einer

Konzentration von 0,3 M HCl extrahiert das 1,2-Dithiomaleonitrilderivat überhaupt kein Palladium(II) mehr. Dieses Verhalten korreliert mit dem Unterschied in den Komplexstabilitätskonstanten der 1:1-Palladium-Komplexe (Tabelle 3). Bei der Palladium(II)-Extraktion mit den 1,2-Dithioetherliganden handelt es sich um eine Ligandenaustauschreaktion, das heißt, die jeweiligen Liganden bzw. Abgangsgruppen konkurrieren um Bindungsplätze am Palladium(II). In der Literatur wird beschrieben, dass Palladium(II) bei niedrigen Salzsäurekonzentrationen nicht ausschließlich als  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  vorliegt, sondern auch Aqua-Chloro-Spezies wie  $[\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$  bildet.<sup>[84]</sup> Da Wasser ein relativ schwacher Elektronendonator ist, wird es einfacher substituiert als Chlorid. Eigene UV/Vis-Messungen bestätigten, dass bei höheren Salzsäurekonzentrationen ( $> 0,5$  M HCl)  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  die vorherrschende Spezies ist. Das 1,2-Dithiomaleonitrilderivat **6** ist aufgrund der stark verringerten Elektronendichte an den Schwefelatomen schon bei relativ niedrigen Chloridkonzentrationen ein zu schwacher Komplexbildner um die Chloridionen vom Palladium(II) zu verdrängen. Der Einfluss des Grundgerüsts zeigt sich auch beim analogen Extraktionsverhalten von Maleonitril-Dithiokronenether mn-12S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Kapitel 2.1, Abb. 10). Da der Kronenether ein stärker chelatisierendes Agens ist als der offenkettige Ligand **6**, ist der Abfall der Extraktionsausbeuten insgesamt zu höheren Salzsäurekonzentrationen verschoben.

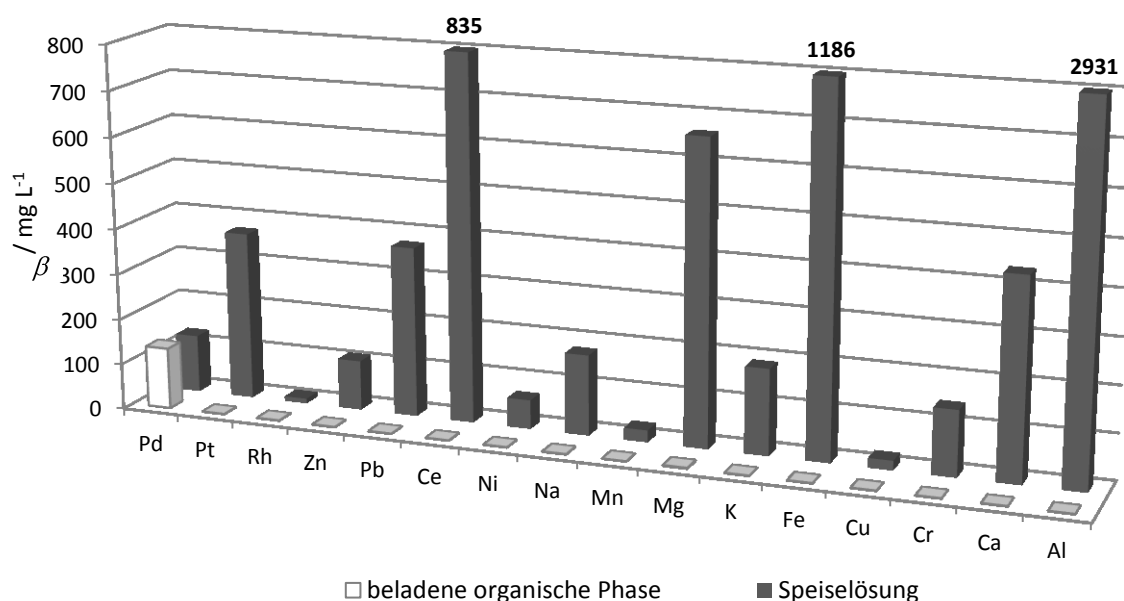


Abb. 3. Zusammensetzung der Speiselösung und der beladenen organischen Phase nach einem Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperiment mit **4** ( $c(\mathbf{4})_{\text{org}} = 10^{-2}$  M, in  $\text{CHCl}_3$ ) und der Laugungslösung (siehe Kapitel 2.2., Unterkapitel 2.1.1) eines Automobilabgaskatalysators (aq/org = 1:1).

Im Zuge der Extraktionsuntersuchungen hat sich gezeigt, dass von den neuen 1,2-Dithioetherliganden **1-6** lediglich die beiden Verbindungen mit aromatischem Grundgerüst und 2-Methoxyethyl-Seitenketten (**2** und **4**) als Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel

in Betracht kommen. Die Liganden mit 2-Hydroxyethyl-Seitenketten sind entweder zu gut wasserlöslich (**1** und **3**) oder fallen mit Palladium als Niederschlag aus (**5**). Ligand **6** ist aufgrund seines stark elektronenziehenden Maleonitril-Grundgerüsts ein zu schwacher Ligand um bei praxisnahen Salzsäurekonzentrationen der Speiselösung wirksam zu sein. Da **2** und **4** Palladium(II) auch bei sehr hohen Salzsäurekonzentrationen gleich gut extrahieren, musste die Auswahl des Liganden, der in weiterführenden Versuchen als Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel genutzt werden sollte, anhand anderer Kriterien erfolgen. Das Oxidationspotential des Dithiobenzenderivats **4** ist ca. 0,1 V höher als das des Dithiotoluenderivats **2** (Tabelle 3). Weiterhin kann aufgrund des größeren elektronenziehenden Effekts des Benzen-Grundgerüsts davon ausgegangen werden, dass die Rückextraktion des Palladiums bei Ligand **4** leichter gelingt als bei Ligand **2**. Überdies ist der Ausgangsstoff für die Darstellung von **4**, das 1,2-Benzendithiol, kostengünstiger zu synthetisieren als das für die Darstellung von **2** erforderliche 3,4-Toluendithiol. Aus diesen Gründen wurde 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzen (**4**) als Extraktionsmittel ausgewählt. Ein Extraktionsexperiment mit der Laugungslösung eines Autoabgaskatalysators bestätigt die hohe Selektivität des Liganden **4** für Palladium(II) (Abb. 3). Obwohl diese Speiselösung neben Palladium(II) noch Platin(IV) und Rhodium(III) sowie eine Reihe von Grund-, Seltenerd-, Alkali- und Erdalkalimetallen (teilweise im extremen Überschuss) enthielt, konnte in der organischen Phase nur Palladium(II) nachgewiesen werden. Wie bereits zu Anfang dieses Kapitels beschrieben, ist die chelatisierende 1,2-Dithioethereinheit des Liganden für eine Komplexierung von Palladium(II) in hohem Maße präorganisiert.

### 3.3 Entwicklung eines Palladium(II)-selektiven Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems mit 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzen

Nachdem mit dem 1,2-Dithioetherliganden **4** ein für die Problemstellung potentiell geeignetes Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel gefunden worden war, wurde das Extraktionsverhalten dieses Liganden in Kapitel 2.2 näher untersucht und seine praktische Verwendbarkeit anhand weiterer Kriterien geprüft. Darauf aufbauend wurde ein mehrfach verwendbares Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem entwickelt, welches sowohl ein industriell einsetzbares Lösemittel als auch ein geeignetes Reextraktionsmittel umfasste. Die Definition der im Laufe der folgenden Diskussion verwendeten extraktionschemischen Größen erfolgte bereits im Kapitel 2.2. Zum besseren Verständnis werden die Reextraktionsausbeuten in diesem Kapitel jedoch mit  $R_{Pd}$  anstelle des in der Publikation verwendeten  $S_{Pd}$  (von stripping) bezeichnet.

Zunächst sollte festgestellt werden, ob das Palladium aus der organischen Phase reextrahiert werden kann, um diese für weitere Extraktionsdurchläufe nutzen zu können. Dazu wurde eine wässrige Lösung aus 0,5 M Thioharnstoff in 0,1 M Salzsäure verwendet. Der weiche Ligand Thioharnstoff (tu), der mit Palladium(II) einen wasserlöslichen kationischen Komplex  $[Pd(tu)_4]^{2+}$  bildet, ist ein gebräuchliches Reextraktionsmittel.<sup>[85,86]</sup> Abb. 4 zeigt, dass die Rückextraktion des Palladiums aus der organischen in eine wässrige Phase mit Thioharnstoff extrem schnell und mit hohen Ausbeuten ( $R_{Pd} = 99\%$ ) gelingt.

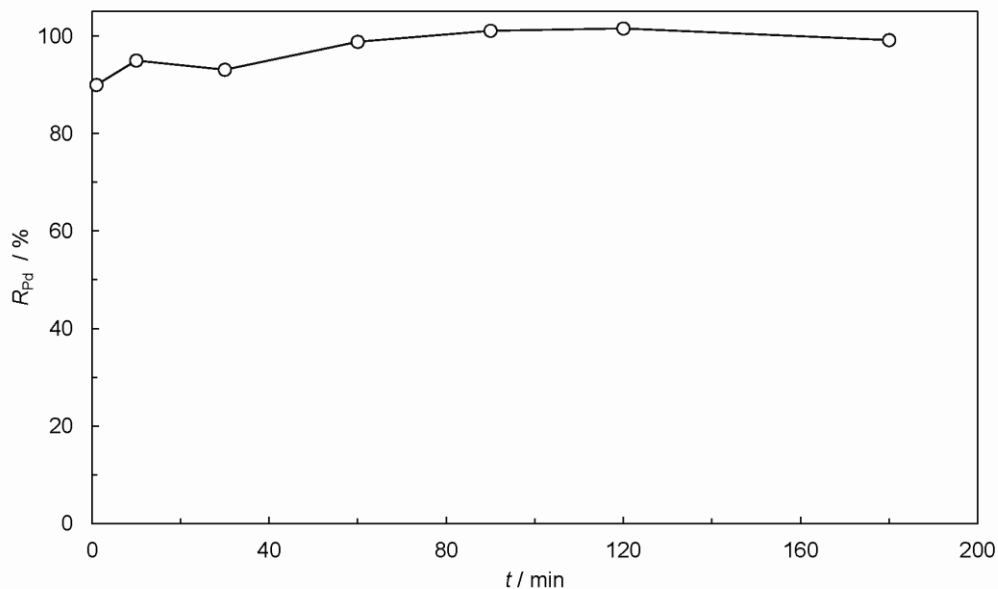


Abb. 4. Rückextraktion von Pd(II) aus der organischen Phase ( $c(\mathbf{4})_{org} = 10^{-2}$  M,  $c_0(Pd)_{org} = 8 \times 10^{-4}$  M in  $CHCl_3$ ) mit einer wässrigen, salzsauren Thioharnstofflösung ( $c(tu)_{aq} = 0,5$  M,  $c(Cl^-)_{aq} = 0,1$  M; aq/org = 1:1).

Anschließend konnte anhand mehrerer aufeinanderfolgender Extraktions- und Reextraktionszyklen, in denen die Laugungslösung eines Autoabgaskatalysators als Speiselösung und Thioharnstoff als Reextraktionsmittel diente, demonstriert werden, dass das Extraktionsmittel **4** mehrmals verwendbar ist (Tabelle 4). Trotz des oxidierenden Charakters der wässrigen Phase wurden gleichbleibend hohe Extraktionsausbeuten  $E_{Pd}$  ( $x = 99,0\% \pm 0,7\%$ ) und gegenüber den anderen Metallen in der Speiselösung sehr hohe Separationsfaktoren ( $S_{Me}^{Pd} > 10000$ ) erzielt.

Tabelle 4. Bei Batch-Experimenten mit der Laugungslösung (siehe Kapitel 2.2, Unterkapitel 2.1.1) eines Automobilabgaskatalysators erzielte Extraktionsausbeuten  $E_{Pd}$ . Die jeweilige organische Phase ( $c(\mathbf{4})_{org} = 10^{-2}$  M in  $CHCl_3$  bzw.  $C_6H_4Cl_2$ ) wurde in jeweils fünf aufeinanderfolgenden Extraktions- und Reextraktionszyklen wiederverwendet (aq/org = 1:1;  $T = 40$  °C).

Zyklus	$E_{Pd}$ (in $CHCl_3$ ) [%] <sup>[a]</sup>	$E_{Pd}$ (in $C_6H_4Cl_2$ ) [%] <sup>[a]</sup>
1	98,9 <sup>[b]</sup>	93,3 <sup>[c]</sup>
2	98,0 <sup>[b]</sup>	92,9 <sup>[c]</sup>
3	99,3 <sup>[b]</sup>	93,2 <sup>[c]</sup>
4	99,2 <sup>[b]</sup>	92,5 <sup>[c]</sup>
5	99,8 <sup>[b]</sup>	93,2 <sup>[c]</sup>

[a] Die relative Messabweichung bei der Bestimmung der Metallgehalte am ICP OES war kleiner als 1,5%.

[b]  $S_{Me}^{Pd} > 10000$  (Me = Pt, Rh, Zn, Pb, Ce, Ni, Na, Mn, Mg, K, Fe, Cu, Cr, Ca, Al).

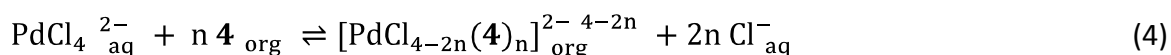
[c]  $S_{Me}^{Pd} > 7000$  (Me = Pt, Rh, Zn, Pb, Ce, Ni, Na, Mn, Mg, K, Fe, Cu, Cr, Ca, Al).

Das in den vorangegangenen Versuchen verwendete Lösemittel Chloroform hat sich im Labormaßstab bewährt. Da es aufgrund seines geringen Siedepunktes (Sdp. = 61 °C) und der gesundheitsschädlichen Wirkung jedoch für eine großtechnische Anwendung ungeeignet ist, musste eine Alternative gefunden werden. Sole beschreibt, dass bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion von PGM üblicherweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffmischungen mit einem Siedepunkt höher als 60 °C und einer Dichte um  $0,8 \text{ g cm}^{-3}$  (um die Phasentrennung zu erleichtern) eingesetzt werden.<sup>[26]</sup> Aus diesem Grund wurden Shellsol® D70, eine Mischung aliphatischer Kohlenwasserstoffe, sowie Toluol als Lösemittel für die Extraktion von Palladium(II) mit dem Extraktionsmittel **4** getestet ( $c_0(Pd)_{aq} = 10^{-4}$  M;  $c(Cl^-)_{aq} = 1,5 \times 10^{-2}$  M;  $c(\mathbf{4})_{org} = 10^{-2}$  M). Es hat sich allerdings herausgestellt, dass dadurch die Extraktionsausbeuten drastisch sinken ( $E_{Pd} < 5\%$  mit Shellsol® D70,  $E_{Pd} = 44\%$  mit Toluol, siehe auch Kapitel 2.2, Abb. 5). Dies liegt wahrscheinlich in einer zu geringen Löslichkeit des relativ polaren Palladium(II)-Chelatkomplexes in den beiden Lösemitteln begründet. Der Einsatz der stärker polaren Lösemittel Isoamylalkohol (3-Methyl-1-butanol) und 2-Ethyl-1,3-hexandiol erhöht zwar die Extraktionsausbeuten auf 58 bzw. 71% (Kapitel 2.2, Abb. 5), jedoch wird damit zugleich die Selektivität des Extraktionssystems stark

herabgesetzt. Beide Lösemittel extrahieren Palladium auch ohne den Zusatz des Extraktionsmittels **4** – und darüber hinaus auch Platin, Zink, Blei, Eisen und andere Metalle aus der Speiselösung (Kapitel 2.2, Tabelle 2). Vermutlich treten die anionischen Komplexe dieser Metalle mit protonierten Hydroxygruppen der Lösemittel in elektrostatische Wechselwirkung. Ein möglicher Ersatz für Chloroform ist das 1,2-Dichlorbenzen. Dies ist ein relativ polares Lösemittel ( $\mu = 2,27 \text{ D}$ )<sup>[87]</sup> mit einer Dichte, die eine schnelle Phasentrennung von der wässrigen Phase ermöglicht ( $\rho = 1,3 \text{ g cm}^{-3}$ ). Außerdem besitzt es einen hohen Siedepunkt (Sdp. 180,5 °C) und ist kaum wasserlöslich (0,0156 wt.% bei 25 °C),<sup>[87]</sup> Somit ist im Laufe des Extraktionsprozesses nur mit einem minimalen Verlust des Lösemittels und einer geringen Freisetzung in die Umwelt zu rechnen. Die Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes ist mit 1,2-Dichlorbenzen sogar schneller als mit Chloroform. Unter gleichen Bedingungen wird mit 1,2-Dichlorbenzen bereits nach 5 min genauso viel Palladium(II) extrahiert wie mit Chloroform nach 30 min (Kapitel 2.2, Abb. 5). Allerdings sind die erreichten Extraktionsausbeuten im Gleichgewicht etwas geringer (97%). Aufgrund seines höheren Siedepunktes, der geringeren Löslichkeit in Wasser und den damit verbundenen geringeren umwelt- und gesundheitsschädlichen Risiken bei einer großtechnischen Anwendung wurde für die folgenden weiterführenden Untersuchungen anstelle von Chloroform das Lösemittel 1,2-Dichlorbenzen verwendet.

Um die für den Extraktionsvorgang optimalen Bedingungen herauszufinden, wurde im nächsten Schritt der Einfluss, den die Geschwindigkeit, mit der die beiden Phasen vermischt werden, und die Temperatur auf die Kinetik und die Extraktionsausbeuten ausüben, untersucht.

Je schneller die Durchmischung erfolgt, desto schneller stellt sich das Extraktionsgleichgewicht ein (Kapitel 2.2, Abb. 7). Dies zeigt, dass die Geschwindigkeit der Palladium(II)-Extraktion mit **4** vom Ausmaß der gebildeten Phasengrenzfläche abhängt und die Komplexbildung wahrscheinlich in der Phasengrenzfläche abläuft. Die Temperatur hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Extraktionsgeschwindigkeit (Kapitel 2.2, Abb. 8). Auch der Verteilungskoeffizient des Palladiums zwischen den Phasen  $D$  variiert bei einer Temperaturänderung kaum (Kapitel 2.2, Abb. 9). Gleichung 4 stellt eine vereinfachte Formel für das Extraktionsgleichgewicht dar. Wie in Kapitel 2.1 gezeigt ist, bildet sich bei einem Überschuss des Liganden ein 1:2-Komplex (Pd:L);  $n$  ist demnach 2. Ausgehend von der Gibbs-Helmholtz-Gleichung und der Formel für die Extraktionsgleichgewichtskonstante  $K_{\text{ex}}$  ergibt sich, analog zu den Berechnungen von Mellah und Benachour<sup>[88]</sup>, die Gleichung 5. Mit Hilfe dieser Gleichung wurden aus der Auftragung der  $\log D$ -Werte gegen die Temperatur ( $c_0(\text{Pd})_{\text{aq}} = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = 4,5 \text{ M}$ ;  $c(\mathbf{4})_{\text{org}} = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$  in  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ ;  $T = 10\text{-}40^\circ\text{C}$ ) die thermodynamischen Größen bestimmt (Kapitel 2.2, Abb. 9). Die Reaktion ist mit einer molaren Standardenthalpie  $\Delta H^\circ$  von  $2,49 \text{ kJ mol}^{-1}$  schwach endotherm. Die Änderung der Standardentropie  $\Delta S^\circ$  beträgt  $133,6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G^\circ - 36,94 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $T = 22^\circ\text{C}$ ). Die treibende Kraft der Palladium(II)-Extraktion mit dem ungesättigten 1,2-Dithioetherliganden **4** ist die hauptsächlich durch den Chelateffekt verursachte Zunahme der Entropie.



$$\log D = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303 RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303 R} + n \log[\mathbf{4}]_{(\text{org})} - 2n \log[\text{Cl}^-]_{(\text{aq})} \quad (5)$$

Obwohl mit Thioharnstoff bereits ein gutes Reextraktionsmittel gefunden worden war, sollte geprüft werden, ob auch andere in der Literatur gebräuchliche Reagenzien für die Rücküberführung des Palladiums in eine wässrige Phase genutzt werden können. Da der Extraktionsschritt mit dem 1,2-Dithioetherliganden **4** bereits hochselektiv ist (Abb. 3, Tabelle 4), ist es nicht notwendig dafür einen Palladium(II)-selektiven Liganden einzusetzen. In der Industrie wird für das „stripping“ (Entmetallisieren) der beladenen organischen Phase im Fall des Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittels Aloxime®840 6 M Salzsäure und bei Dialkylsulfiden wässrige Ammoniaklösung verwendet. Für das Fest-Flüssig-Extraktionsmittel SuperLig®2 nutzt man Ammoniumhydrogensulfid.<sup>[2]</sup> Neben salzsauren Thioharnstofflösungen wird in Extraktionsstudien zur Reextraktion von Palladium(II) oftmals auch Thiocyanat eingesetzt.<sup>[89-91]</sup> Es war bereits bekannt, dass der Ligand **4** mit Palladium(II) stabilere Komplexe bildet als Chlorid und dass er in der Lage ist Palladium(II) aus stark salzsauren Lösungen zu extrahieren (Kapitel 2.1, Abb. 10). Deshalb wurden keine Reextraktionsuntersuchungen mit reiner Salzsäure durchgeführt und stattdessen auf stärker nukleophile Liganden zurückgegriffen (Tabelle 5).

Tabelle 5. Mit verschiedenen Reagenzien erzielte Reextraktionsausbeuten  $R_{\text{Pd}}$  bei der Reextraktion von Pd(II) aus einer beladenen organischen Phase von **4** in 1,2-Dichlorbenzen ( $c(\mathbf{4})_{\text{org}} = 10^{-2}$  M,  $c_0(\text{Pd})_{\text{org}} = 5,4 \times 10^{-4}$  M; aq/org = 1:1).

Reextraktionsmittel	$R_{\text{Pd}}$ [%]	Reextraktionsmittel	$R_{\text{Pd}}$ [%]
3,6 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ <sup>[a]</sup>	97,6 (± 0,1)	0,5 M tu; 0,1 M HCl	98,9 (± 0,2)
0,5 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	96,4 (± 0,1)	0,5 M tu; 0,05 M HCl	98,7 (± 0,1)
5,2 M NaHSO <sub>3</sub>	96,9 (± 0,1)	0,25 M tu; 0,1 M HCl	97,3 (± 0,1)
0,5 M NaHSO <sub>3</sub>	95,6 (± 0,1)	0,25 M tu; 0,05 M HCl	97,1 (± 0,1)
0,5 M NaSCN	82,2 (± 0,2)	0,1 M tu; 0,1 M HCl	94,4 (± 0,1)
0,58 M NH <sub>3</sub>	92,5 (± 0,3)	0,1 M tu; 0,05 M HCl	94,1 (± 0,1)
1 M NH <sub>4</sub> Cl	7,8 (± 0,6)		

[a] Schwierige Phasentrennung aufgrund sehr ähnlicher Dichten der organischen und der wässrigen Phase.

Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt mit allen Reagenzien extrem schnell – oftmals schon nach 1 min (Kapitel 2.2, Abb. 10, 11). Mit Ausnahme von Ammoniumchlorid sind die mit den

gewählten Reagenzien erzielten Ausbeuten  $R_{Pd}$  relativ hoch (Tabelle 5). Prinzipiell können somit für das Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem mit 1,2-Dithioetherligand **4** mehrere Reextraktionsmittel genutzt werden. Die höchsten Reextraktionsausbeuten werden allerdings mit Thioharnstoff, einem stark nukleophilen Reextraktionsmittel, realisiert. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen anderer Studien.<sup>[85,86,90–92]</sup> Die Reextraktionsausbeuten steigen mit zunehmender Konzentration des Thioharnstoffs, während die Konzentration der Salzsäure die Reaktionskinetik beeinflusst (Kapitel 2.2, Abb. 11), was auf eine Beteiligung im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Reextraktionsmechanismus hindeutet. Darüber hinaus wird vermutet, dass durch die Gegenwart von Salzsäure in einer Thioharnstofflösung die Hydrolyse des Palladium(II)-Komplexes unterdrückt wird.<sup>[85,92]</sup> Für das Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem mit Ligand **4** in 1,2-Dichlorbenzen hat sich die Mischung aus 0,5 M Thioharnstoff und 0,1 M HCl als effizientestes Reextraktionsmittel erwiesen. Durch Zugabe von Natronlauge gelingt es das kationische Tetrakis(thioharnstoff)palladium(II) zu hydrolysieren und durch eine anschließende Oxidation mit Chlor in den anionischen Chlorokomplex, der wiederum Ausgangspunkt für neue Anwendungsgebiete sein kann, zu überführen.<sup>[86]</sup>

Das Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem wurde anschließend mit der industriellen Laugungslösung auf seine Praxistauglichkeit und Wiederverwendbarkeit hin getestet. Tabelle 4 zeigt, dass die organische Phase, eine  $10^{-2}$  M Lösung von Ligand **4** in 1,2-Dichlorbenzen, problemlos mehrmals verwendet werden kann. Es findet kein Abfall der Extraktionsausbeuten  $E_{Pd}$  statt. Im Vergleich zum Extraktionssystem mit dem Lösemittel Chloroform sind die Extraktionsausbeuten  $E_{Pd}$  mit 1,2-Dichlorbenzen ( $x = 93,0\% \pm 0,3\%$ ) allerdings ca. 6% geringer. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei Extraktionsversuchen mit einer Modelllösung beobachtet (Kapitel 2.2, Abb. 5). Die Selektivität des Extraktionsschrittes ist weiterhin sehr hoch, so dass in der beladenen organischen Phase und auch in der beladenen wässrigen Thioharnstofflösung (Kapitel 2.2, Abb. 12) neben Palladium keine anderen Metalle in nennenswerter Menge nachgewiesen werden konnten. Da der Verteilungskoeffizient des Palladiums  $D$  im Vergleich zum Versuch mit Chloroform jedoch geringer ist, weisen auch die ermittelten Separationsfaktoren kleinere Werte auf ( $S_{Me}^{Pd} > 7000$ ). Weil es mit einem einzigen Extraktionsschritt nicht gelingt das gesamte Palladium aus der Laugungslösung des Autoabgaskatalysators zu extrahieren, werden für eine Annäherung der Ausbeute an 100% mehrere Extraktionsstufen benötigt. Um die dabei eingesetzte Menge an Extraktionsmittel zu minimieren, kann die stufenweise Extraktion im Gegenstrom der beiden Phasen erfolgen. Das heißt, in der ersten Stufe wird die Speiselösung mit einer bereits beladenen organischen Phase in Kontakt gebracht und in der letzten Stufe die abgereicherte wässrige Phase mit frischer organischer Phase extrahiert. Die Palladium-Konzentration beider Phasen nimmt folglich mit jeder Stufe ab. Im industriellen Maßstab erfolgt die Umsetzung anders als im Labormaßstab meist nicht im Batch-Verfahren, sondern kontinuierlich mit sogenannten Mixer-Settler-Apparaturen.<sup>[26]</sup> Jede Mixer-Settler-Einheit entspricht dabei einer Extraktionsstufe. Unter der Voraussetzung, dass die Verweilzeit der Phasen im Mixer ausreicht um die Gleichgewichtseinstellung zu ermöglichen, kann mit Hilfe



des McCabe–Thiele-Verfahrens für gut extrahierbare Komponenten die Anzahl der Stufen, die theoretisch benötigt wird um die gewünschte Prozentzahl des Metalls aus der wässrigen Phase zu extrahieren, ermittelt werden (Kapitel 2.2, Abb. 13).<sup>[94]</sup> Tabelle 6 zeigt den auf diese Weise ermittelten stufenweisen Bilanzzuwachs der theoretischen Extraktionsausbeute  $E_{tot}^{theor}$  des neuentwickelten Palladium(II)-Extraktionssystems. Nach zwei Stufen sind bereits mehr als 99% des Palladiums aus der Speiselösung extrahiert. Mit jeder weiteren Extraktionsstufe sinkt die Palladium-Restkonzentration des Raffinats um eine Nachkommastelle.

Tabelle 6. Mit Hilfe des McCabe–Thiele-Verfahrens ermittelte theoretische Bilanz der Palladium-Extraktionsausbeuten  $E_{tot}^{theor}$  für mehrere Extraktionsstufen bei einem Phasenverhältnis  $aq/org = 1:1$  (Extraktionsisotherme:  $c_0(Pd)_{aq} = 4,5 \times 10^{-6} - 4,7 \times 10^{-3}$  M in 1:2 verdünntem abreagiertem Königswasser;  $c(\mathbf{4})_{org} = 10^{-2}$  M in  $C_6H_4Cl_2$ ).

Stufe	$E_{tot}^{theor}$ [%]
1	92,5
2	99,4
3	99,96
4	99,997
5	99,9998

Das neuentwickelte Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem zur selektiven Rückgewinnung von Palladium aus oxidierenden, salzsäurehaltigen Speiselösungen, wie industriellen Laugungslösungen von gebrauchten Autoabgaskatalysatoren, besteht aus dem ungesättigten 1,2-Dithioether **4** ( $c(\mathbf{4})_{org} = 10^{-2}$  M) in 1,2-Dichlorbenzen, der organischen Phase, und einer schwach salzsäuren Thioharnstoff-Lösung ( $c(tu)_{aq} = 0,5$  M,  $c(HCl)_{aq} = 0,1$  M), der Reextraktionslösung. Für die industrielle Anwendbarkeit eines Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems sollten folgende Voraussetzungen erfüllt sein: eine hohe Beladungskapazität der organischen Phase, die Selektivität für das gewünschte Metall beim erforderlichen pH-Wert, die Einstellung des Extraktions- und des Reextraktionsgleichgewichts in akzeptablen Zeiträumen, eine effektive Rückextraktion des Metalls aus der organischen Phase, die Stabilität des Extraktionsmittels während mehrerer Zyklen, eine gute Löslichkeit des Extraktionsmittels in der organischen Phase und eine relativ schlechte Löslichkeit in der wässrigen Phase. Ferner sollte das Extraktionsmittel nichtentflammbar, schwer flüchtig und ungiftig sein.<sup>[95]</sup> Das Lösemittel sollte einen möglichst hohen Siedepunkt aufweisen und sich in den wässrigen Phasen sehr schlecht lösen.<sup>[26]</sup> Weiterhin muss das Metall aus der beladenen Reextraktionslösung aufgearbeitet werden können. Die bislang erfolgten Untersuchungen im Labormaßstab legen nahe, dass mit dem entwickelten Palladium(II)-Extraktionssystem auf Basis des ungesättigten Dithioethers **4** diese Bedingungen in ausreichendem Maß erfüllt sind.

### 3.4 Beeinflussung der Flüssig-Flüssig-Extraktion durch das Thioethersulfoxid 1-(2-Methoxyethylsulfinyl)-2-(2-methoxyethylthio)benzen und sein Palladiumdichlorid-Komplex

Die Salzsäurekonzentration der Speiselösung kann nicht nur die Extraktionsausbeuten beeinflussen (Kapitel 2.1 und 3.2), sondern wirkt sich auch auf die Extraktionskinetik aus (Kapitel 2.2, Abb. 1). Ausgehend von sehr niedrigen HCl-Konzentrationen ( $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = 0,02 \text{ M}$ ) verlängert sich bei einer Erhöhung der HCl-Konzentrationen (bis  $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = 2,02 \text{ M}$ ) die Zeit, die zur Einstellung des Extraktionsgleichgewichts benötigt wird, zunächst erheblich. Dies war zu erwarten und ist auf die in der wässrigen Phase stattfindende Verdrängung der Spezies  $[\text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$  zugunsten des schwieriger substituierbaren  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  zurückzuführen. Überraschenderweise erfolgt bei einer Erhöhung der HCl-Konzentration über  $2,02 \text{ M}$  hinaus eine Erhöhung der Extraktionsgeschwindigkeit, so dass die Extraktion bei  $6,02 \text{ M}$  HCl fast genauso schnell abläuft wie bei  $0,02 \text{ M}$  HCl. Da die Chelatisierung von Palladium(II) mit dem 1,2-Dithioether **4** nach einem Ligandenaustauschmechanismus abläuft (Gleichung 4) und  $\text{Cl}^-$  somit eigentlich ein konkurrierendes Nukleophil darstellt, lässt dieser Befund vermuten, dass bei höheren Säurestärken zusätzlich ein anderer Extraktionsmechanismus auftritt. Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesse, die auf der Bildung eines outer-sphere-Komplexes beruhen, laufen meist sehr schnell ab (siehe auch Kapitel 1.1.1). Da Ethergruppen schwach basisch sind und die äußere Sphäre von Metallkomplexen solvatisieren können,<sup>[14]</sup> ist die Bildung eines Solvatkomplexes über die 2-Methoxyethyl-Seitenketten des Liganden **4** eine mögliche Erklärung für das Extraktionsverhalten im stark sauren Milieu. Allerdings zeigen Extraktionsversuche mit dem Benzentetraether **7**, der Palladium(II) weder aus schwach noch aus stark salzsauren Lösungen extrahiert, dass diese Interpretation wahrscheinlich nicht zutrifft. Eine weitere Möglichkeit ist das Auftreten eines Nebenbestandteils in der organischen Phase, beispielsweise durch teilweise Umwandlung des Extraktionsmittels **4**. Dies konnte jedoch mit Standardanalysemethoden, beispielsweise durch Vermessen der organischen Phase mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie oder EI-Massenspektrometrie, nicht nachgewiesen werden.

Mit Hilfe voltammetrischer Messungen wurde bereits dargelegt, dass das Oxidationspotential ungesättigter 1,2-Dithioether durch die Einführung elektronenziehender Gruppen erhöht wird. Trotzdem besteht in stark oxidierenden Medien weiterhin die Möglichkeit der Oxidation der Schwefelatome. Dies zeigen auch die theoretischen Berechnungen (Kapitel 2.1 und 3.2). Bei der Palladium(II)-Extraktion aus industriellen  $\text{Cl}_2/\text{HCl}$ -Lösungen mit Di-*n*-hexylsulfid kann sich *in situ* sukzessive Di-*n*-hexylsulfoxid bilden, welches am Sauerstoff der Sulfinylgruppe protoniert wird und somit in der Lage ist Ionenpaare auszubilden. Sein Auftreten bewirkt neben einer Verringerung der Palladium(II)-Selektivität eine Erhöhung der Extraktionsgeschwindigkeit.<sup>[51]</sup> Für weiterführende Extraktionsuntersuchungen wurde deshalb gezielt die erste oxidierte Stufe von Ligand **4**, das Thioethersulfoxid **8**, synthetisiert. Zudem wurde mittels HPLC untersucht, in welchem Maße sich nach Kontakt der organischen Phase ( $c(\mathbf{4})_{\text{org}} = 10^{-2} \text{ M}$  in  $\text{CHCl}_3$ ) mit verschiedenen wässrigen Lösungen aus dem

1,2-Dithioether **4** das Thioethersulfoxid **8** bildet (Kapitel 2.2, Tabelle 4). Aufgrund der unterschiedlichen Polarität lassen sich beide Substanzen sehr gut voneinander trennen. Im Ausgangsstoff **4** war mittels HPLC kein Thioethersulfoxid nachweisbar. Nachdem die organische Phase mit 1 M HNO<sub>3</sub> in Kontakt gebracht wurde, konnte ein Thioethersulfoxid-Peak beobachtet werden. Allerdings war das Signal sehr schwach und lag unterhalb der Bestimmungsgrenze ( $x_{BG} = 3 \times 10^{-6}$  M); der Gehalt an **8** war also bezogen auf die Ausgangskonzentration von **4** kleiner als 0,06%. Bei stärker oxidierenden wässrigen Phasen, wie z.B. 3 M Salpetersäure, stieg der Anteil auf 0,10%. Wurde der 3 M Salpetersäure Palladium(II) zugesetzt ( $c(\text{Pd})_{aq} = 10^{-4}$  M), erhöhte sich der Thioethersulfoxid-Anteil auf 1,91%. Palladium(II) hat demnach im salpetersauren Milieu ebenfalls eine oxidierende Wirkung auf den Liganden **4**. Weiterführende Untersuchungen mit Palladium(II)-haltigen Lösungen konnten jedoch aufgrund der aus Edelstahl bestehenden HPLC-Kapillaren nicht erfolgen. Trotzdem ist zumindest bei einer kleinen Anzahl an Extraktionszyklen mit der Katalysator-Laugungslösung davon auszugehen, dass der Anteil an Thioethersulfoxid in der organischen Phase insgesamt niedrig bleibt.

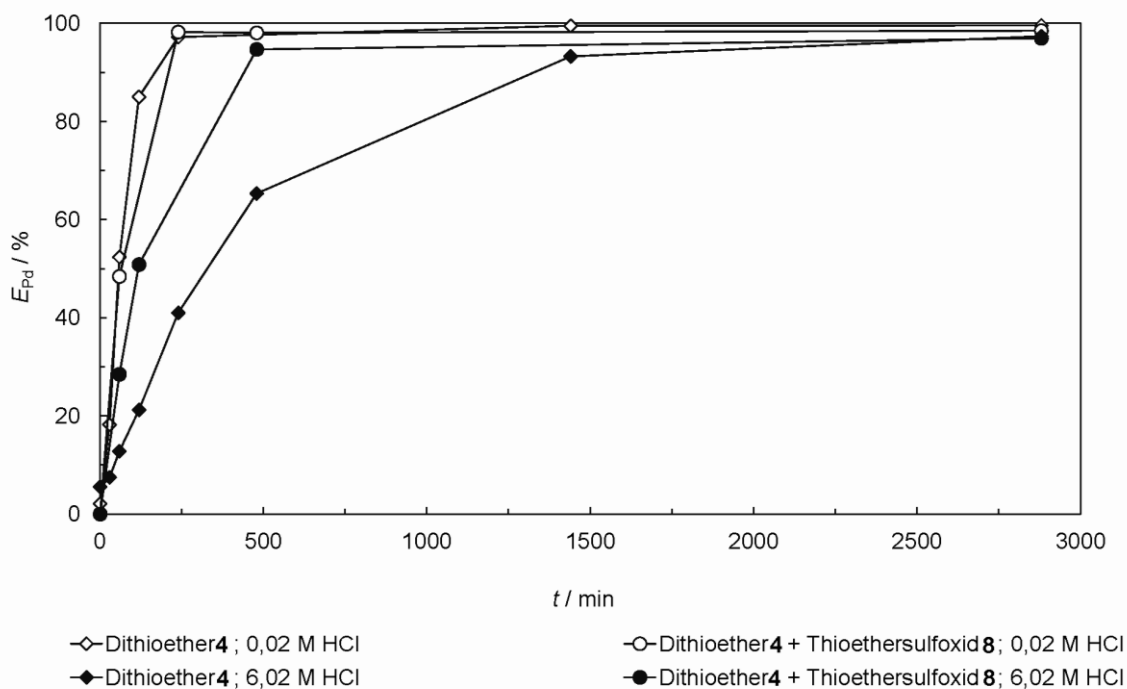


Abb. 5. Auswirkung der Zugabe von Thioethersulfoxid **8** zu Dithioether **4** auf die Kinetik der Pd(II)-Extraktion aus schwach und stark salzsaurem Speiselösung ( $c_0(\text{Pd})_{aq} = 10^{-4}$  M,  $c(\text{Cl}^-)_{aq} = 0,02$  oder 6,02 M;  $c(\mathbf{4})_{org} = 5 \times 10^{-4}$  M oder  $c(\mathbf{4})_{org} = 5 \times 10^{-4}$  M +  $c(\mathbf{8})_{org} = 5 \times 10^{-5}$  M in CHCl<sub>3</sub>; aq/org = 1:1).

Im Folgenden wurden Extraktionsexperimente mit organischen Phasen, die neben Ligand **4** geringe Mengen an zugesetztem Thioethersulfoxid **8** enthielten, durchgeführt. Während die Zugabe von Thioethersulfoxid **8** die Palladium(II)-Extraktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Salzsäurekonzentrationen nicht nennenswert beeinflusst, wird die Extraktion bei hohen Salzsäurekonzentrationen stark beschleunigt (Abb. 5). Je höher die zugesetzte Menge an Thioethersulfoxid **8** ist, desto schneller werden im Fall der stark sauren Speiselösungen hohe

Extraktionsausbeuten  $E_{\text{Pd}}$  erzielt (Kapitel 2.2, Abb. 3). Auf die Extraktionsausbeuten im Reaktionsgleichgewicht übt die Zugabe der oxidierten Spezies jedoch keinen Einfluss aus. Dies deutet darauf hin, dass das Thioethersulfoxid **8** bei hohen Säurestärken der wässrigen Phase eine katalytische Wirkung auf die Palladium(II)-Extraktion hat. Vorstellbar ist eine Wirkungsweise analog zu der des in Kapitel 1.1.3 beschriebenen Phasentransferkatalysators. Das heißt,  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  wird durch das phasengrenzflächenaktive protonierte Thioethersulfoxid über ionische Wechselwirkungen gebunden und in die organische Phase überführt. Dort wird das Palladium(II) über einen Ligandenaustauschmechanismus an den im Überschuss vorhandenen 1,2-Dithioether **4** koordiniert. Ein gleichartiger Mechanismus wurde bei der Palladium(II)-Extraktion mit Di-*n*-octylsulfid und einem quaternären Ammoniumsalz, welches als Phasentransferkatalysator wirkt, nachgewiesen.<sup>[96]</sup>

James *et al.* konnten den Rhodium(III)-Komplex  $[\text{H}(\text{L})_2][\text{RhCl}_4(\text{L})_2]$  isolieren.<sup>[52]</sup> In diesem bildet sich aus einem kationischen Addukt, das aus zwei Alkylsulfoxidmolekülen und einem Proton besteht, und einem Komplexanion, in dem Rhodium(III) oktaedrisch von Alkylsulfoxiden und Chlorid koordiniert wird, ein Ionenpaar. Es wird angenommen, dass bei Extraktionsprozessen mit Dialkylsulfoxiden in den organischen Phasen ähnliche Spezies auftreten können.<sup>[10]</sup> Preston und du Preez haben in einer Extraktionsstudie mit Dialkylsulfoxiden (L) postuliert, dass diese Liganden mit Palladium(II) bei HCl-Konzentrationen von 1-2 M Koordinationskomplexe der Art  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$  bilden und in 4-5 M Salzsäure outer-sphere-Komplexe der Art  $[\text{L}_2\cdot\text{H}_3\text{O}]^+[\text{PdCl}_3\text{L}]^-$ .<sup>[53]</sup> Andererseits wurde in einer Studie mit Di-*n*-heptylsulfoxid auch in 6 M HCl die Bildung des Neutralkomplexes  $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$  postuliert.<sup>[97]</sup> Die Kristallstruktur des kationischen Komplexes Tetrakis(dimethylsulfoxid)palladium(II) zeigt, dass Sulfoxide prinzipiell sowohl über das Schwefel- als auch das Sauerstoffatom an Palladium(II) binden können.<sup>[98]</sup>

Neben dem Thioethersulfoxid **8** wurde auch der Palladiumdichlorid-Komplex *rac*- $[\text{PdCl}_2(\mathbf{8})]$  synthetisiert und per Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert (Kapitel 2.3). Nach meiner Kenntnis handelt es sich dabei um den ersten beschriebenen Palladiumdichlorid-Komplex, in dem das Metall von einer Thioether- und einer Sulfinylgruppe koordiniert wird. Ausgehend vom im vorigen Abschnitt dargelegten Kenntnisstand der Literatur, kann angenommen werden, dass sich bei Extraktionsvorgängen im schwach salzsauren Milieu bevorzugt dieser Komplex bildet. Im Folgenden werden die Kristallstrukturen des Thioethersulfoxidliganden **8** (Kapitel 2.3, Abb. 1) sowie des Komplexes  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{8})]$  (Kapitel 2.3, Abb. 2) diskutiert und mit den Kristallstrukturen des strukturverwandten 1,2-Dithioetherliganden **3** (Anhang A1, Abb. S1) und der Palladiumdichlorid-Komplexe *rac*- $[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]$  und *rac*- $[\text{PdCl}_2(\mathbf{4})]$  (Anhang A1, Abb. S2) verglichen.

Im Unterschied zu den 1,2-Dithioetherliganden ist das Thioethersulfoxid **8** durch die Sulfinylgruppe chiral und die Wasserstoffatome der Methylengruppen C7/H7A/H7B und C8/H8A/H8B sind diastereotop. Die C-S- und O-S-Bindungslängen sowie die C-S-C- und die C-S-O-Winkel im Thioethersulfoxid **8** sind typisch für *vicinale*, über einen aromatischen Ring verknüpfte Thioether- und Sulfinylgruppen.<sup>[99,100]</sup> Sowohl beim Thioethersulfoxid **8** als auch beim 1,2-Dithioetherliganden **3** fällt der kurze Abstand zwischen den beiden Schwefelatomen

auf (siehe Tabelle 7), welcher kürzer ist als die Summe der van der Waals Radien (3,7 Å). Dies ist eine strukturelle Besonderheit von Verbindungen, in denen die Schwefelatome über eine C=C Doppelbindung oder aromatische Bindung verknüpft sind und erklärt sich durch einen sterischen Effekt. Die  $sp^3$ -Hybridorbitale stehen trotz der räumlichen Nähe der Schwefelatome nicht in Wechselwirkung zueinander, sondern es ergibt sich ein „Kontakt der Lücken“.<sup>[101]</sup> Im ungesättigten 1,2-Dithioetherliganden **3** sind infolge des Elektronenzugs des Benzenrings die Bindungen C1-S1 und C2-S2 relativ kurz. Sie können als partielle Doppelbindung angesehen werden bzw. durch Mesomerie der 1,2-Dithioethen-Einheit beschrieben werden. Auch die ungewöhnlich lange aromatische Bindung C1=C2 im Liganden **3** stützt diese These. Im Thioethersulfoxid **8** hingegen unterdrückt die Sulfinylgruppe die Elektronendichteverchiebung vom Schwefel hin zum aromatischen Ring. Im Vergleich zum Liganden **3** sind deshalb im Liganden **8** die Bindungen vom Benzenring zum Schwefel der Sulfinylgruppe und der Thioethergruppe ca. 0,03 Å bzw. 0,01 Å länger, während die C1=C2-Bindung um ca. 0,02 Å verkürzt ist (Tabelle 7).

Tabelle 7. Ausgewählte Bindungslängen, Atomabstände und Bindungswinkel der Liganden **3** und **8** sowie der Komplexe [PdCl<sub>2</sub>(L)] (L = **3**, **4**, **8**).

Verbindung	C=C [Å] <sup>[a]</sup>	C-S [Å] <sup>[b]</sup>	Pd-S [Å]	Pd...O [Å] <sup>[c]</sup>	S...S [Å]	S-C-C-S [°]
<b>3</b>	1,414 (3)	1,766 (2), 1,762 (2)	-	-	2,984 (1)	-4,5 (2)
<b>8</b>	1,391 (2)	1,800 (2) <sup>[d]</sup> , 1,775 (1) <sup>[e]</sup>	-	-	3,2137 (7)	9,3 (2)
<i>rac</i> -[PdCl <sub>2</sub> ( <b>3</b> )]	1,384 (5)	1,781 (3), 1,785 (3)	2,242 (1), 2,270 (1)	3,058 (3)	3,182 (1)	6,7 (4)
<i>rac</i> -[PdCl <sub>2</sub> ( <b>4</b> )]	1,385 (5)	1,781 (3), 1,778 (4)	2,258 (1), 2,242 (1)	3,201 (13) <sup>[f]</sup>	3,171 (1)	8,5 (4)
<i>rac</i> -[PdCl <sub>2</sub> ( <b>8</b> )]	1,384 (4)	1,777 (2) <sup>[d]</sup> , 1,781 (3) <sup>[e]</sup>	2,2040 (6) <sup>[d]</sup> , 2,2632 (6) <sup>[e]</sup>	2,855 (3)	3,1567 (8)	-1,0 (3)

[a] Aromatische C1=C2 Bindung.

[b] C1-S1 und C2-S2.

[c] Es ist nur der Abstand zu demjenigen Sauerstoffatom aufgeführt, das mit dem Zentralatom eine schwache Wechselwirkung ausbildet.

[d] Sulfinylgruppe.

[e] Thioethergruppe.

[f] Die Methoxygruppe ist fehlgeordnet.

Der Komplex *rac*-[PdCl<sub>2</sub>(**8**)] ähnelt merklich den in Kapitel 2.1 und 3.2 vorgestellten Palladiumdichlorid-Komplexen der 1,2-Dithioetherliganden **3** und **4**. Das Palladium(II) wird über die zwei Schwefelatome quadratisch-planar koordiniert, wodurch der Komplex zwei Chiralitätszentren erhält. Die 2-Methoxyethyl-Arme befinden sich in der stabilen *anti*-Konformation. Die schwache Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom und dem Sauerstoffatom der 2-Methoxyethyl-Seitenkette tritt in *rac*-[PdCl<sub>2</sub>(**8**)] gleichfalls auf; der Pd⋯O-Abstand ist im Vergleich zu *rac*-[PdCl<sub>2</sub>(**3**)] und *rac*-[PdCl<sub>2</sub>(**4**)] sogar um 0,20 bzw. 0,35 Å kürzer. Innerhalb der 1,2-Dithioethen-Einheit ähneln die Bindungsabstände von *rac*-[PdCl<sub>2</sub>(**8**)] sehr stark denen der Komplexe *rac*-[PdCl<sub>2</sub>(**3**)] und *rac*-[PdCl<sub>2</sub>(**4**)] (siehe Tabelle 7). Die Länge der Pd-S-Bindung zum Thioether-Schwefel ist ebenfalls vergleichbar mit den Bindungslängen der 1,2-Dithioether-Palladiumkomplexe. Dagegen ist die Pd-S-Bindung zur Sulfinylgruppe (2,2040 (6) Å) relativ kurz - auch gegenüber anderen in der Literatur beschriebenen Sulfoxid-Palladium(II)-Komplexen.<sup>[102]</sup> Der S=O-Abstand im Komplex *rac*-[PdCl<sub>2</sub>(**3**)] ist mit 1,4644 (18) Å ca. 0,3 Å kleiner als im Ligand **8**. Dies ist allerdings typisch für Sulfoxid-Komplexe.<sup>[52]</sup> Weiterhin ändert sich durch die Komplexbildung der Torsionswinkel S1-C1-C2-S2 im Thioethersulfoxid **8** um ca. 10,3 ° und die C1—S1-Bindung verkürzt sich um ungefähr 0,02 Å, was in einer weiteren Annäherung der beiden Schwefelatome resultiert. Trotzdem ist auch das Thioethersulfoxid **8** für eine Komplexierung von Palladium(II) präorganisiert.

### 3.5 Fest-Flüssig-Extraktion mit 1,2-Dithioether-haltigen SIRs

Die Palladium-Konzentration der Laugungslösung ist im Vergleich zu Speiselösungen, die bei der PGM-Gewinnung aus primären Quellen durch pyrometallurgische Anreicherungsschritte erhalten werden, relativ niedrig.<sup>[2]</sup> Aus diesem Grund wurde parallel zur Flüssig-Flüssig-Extraktion auch die Fest-Flüssig-Extraktion als Verfahren zur Rückgewinnung von Palladium(II) aus gebrauchten Autokatalysatoren getestet (Kapitel 2.4). Um eine hohe Palladium(II)-Selektivität zu gewährleisten, wurden auch hier chelatisierende Extraktionsmittel auf Basis ungesättigter 1,2-Dithioether verwendet. Mit dem 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzen (**4**), das sich in der Reihe der monomeren Liganden **1–6** als am besten geeignetes Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel erwiesen hat, und den Mischungen von Oligo(dithioethern) (**9–11**) erfolgte die Darstellung einer Reihe von SIRs nach der „dry-impregnation“-Methode<sup>[16]</sup> (trockene Imprägnierung). Als Trägermaterialien dienten sowohl hydrophiles Kieselgel (SG und SG60) als auch das makroporöse, organophile Amberlite® XAD 2, wodurch zwei unterschiedliche Arten der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche des Trägermaterials und dem Extraktionsmittel zustande kamen und getestet werden konnten. Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung der SIRs befindet sich in Kapitel 2.4. In Tabelle 8 ist die Zusammensetzung der einzelnen SIRs aufgeführt. Ihre Benennung setzt sich aus dem Namen des Trägermaterials (TM) und dem verwendeten Extraktionsmittel (EM) zusammen.

Tabelle 8. Zusammensetzung der SIRs und ihre durch Elementaranalysen ermittelten Schwefel-Gehalte  $x_S$  sowie die in Batch-Experimenten ( $c_0(\text{Pd})_{\text{aq}} = 10^{-4}$  M,  $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = 0.02$  M;  $m(\text{SIR}) = 15$  mg) zur Einstellung des Extraktionsgleichgewichts  $E$  verwendete Zeiten  $t_{\text{Kontakt}}$  und die Beladungskapazität für Pd(II)  $q_{\text{Pd}}$ .

SIR	$\frac{m_{\text{EM}}}{m_{\text{TM}}}$	$x_S$ [mmol g <sup>-1</sup> ]	$t_{\text{Kontakt}}$ [min]	$E$ [%]	$q_{\text{Pd}}$ [mmol g <sup>-1</sup> ] <sup>[a]</sup>
<b>SG-9</b>	0,39	0,6 (± 0,1)	120	66,2 (± 0,3)	0,19
<b>SG60-10</b>	0,39	1,8 (± 0,1)	120	94,9 (± 0,9)	0,36
<b>XAD2-10</b>	0,39	1,7 (± 0,2)	300	91,4 (± 1,0)	0,32
<b>XAD2-11</b>	0,39	2,4 (± 0,1)	420	51,7 (± 0,8)	0,17
<b>XAD2-4a</b>	0,79	3,4 (± 0,1)	360	69,8 (± 0,7)	0,44
<b>XAD2-4b</b>	1,18	3,9 (± 0,1)	n. b. <sup>[b]</sup>	n. b. <sup>[b]</sup>	n. b. <sup>[b]</sup>

[a] Die Beladungskapazität wurde durch aufeinanderfolgende Extraktionsschritte bestimmt. Die relative Messabweichung der Einzelmessungen am ICP OES war kleiner als 1,5%.

[b] Aufgrund einer zu hohen Beladung wird das Extraktionsmittel vom Trägermaterial gewaschen.

Die Extraktionsmittel werden in der Hauptsache über Wasserstoffbrückenbindungen an das Kieselgel gebunden und über  $\pi$ - $\pi$ -Dispersionskräfte an das XAD 2<sup>[12,16,103]</sup> adsorbiert. REM-Aufnahmen im Anhang A3 zeigen am Beispiel **SG-9**, dass das Kieselgel nach der Imprägnierung vollständig mit dem Extraktionsmittel umhüllt ist - die Oligomerenmischung „klebt“ sichtbar auf der Oberfläche des Trägermaterials. Beim **XAD2-10** hingegen ist auf den REM-Aufnahmen keine Veränderung der Oberfläche des Trägermaterials XAD 2 erkennbar. EDX-Messungen bestätigen allerdings, dass das XAD 2 nach der Imprägnierung mit der Oligomerenmischung **10** relativ gleichmäßig mit Schwefel belegt ist. Vermutlich lagert sich das Extraktionsmittel als dünne Schicht in den Poren an, die das XAD 2 durchziehen. Jerabek *et al.* untersuchten mittels Gasadsorptionsmessungen die Imprägnierung von XAD 2 mit DEHTPA. Sie fanden heraus, dass das Extraktionsmittel zuerst bevorzugt in die kleineren Poren wandert und deren Porenraum füllt.<sup>[104]</sup> Rovira *et al.* konnten zeigen, dass die meisten Poren im XAD 2 einen Durchmesser zwischen 1,5-30 nm besitzen und bestätigten darüber hinaus die schrittweise Anlagerung des Extraktionsmittels in den Poren.<sup>[62]</sup> Sie nahmen zudem an, dass die Diffusion innerhalb der Poren der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Extraktion ist.<sup>[61]</sup> Bei einer Überladung des Trägermaterials wird beim Kontakt mit der wässrigen Phase ein Teil des Extraktionsmittels abgespült. Dies geschah während der Extraktionsversuche mit **XAD2-4b**, welches 1,18 g Extraktionsmittel **4** pro Gramm XAD 2 enthält. Es kam zur Ausbildung eines öligen Films auf der Oberfläche der wässrigen Phase. Dieses SIR war somit als Extraktionsmittel ungeeignet.

In Batch-Versuchen mit derselben Modelllösung ( $c_0(\text{Pd})_{\text{aq}} = 10^{-4}$  M,  $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = 1,5 \times 10^{-2}$  M), die auch für Flüssig-Flüssig-Extraktionsuntersuchungen (Kapitel 3.2 und 3.3) verwendet wurde, wurden die SIRs zunächst hinsichtlich ihrer kinetischen Eigenschaften untersucht sowie die Extraktionsausbeuten  $E$  ermittelt (Kapitel 2.4, Abb. 1). Außerdem erfolgte anhand sequentieller Batch-Experimente die Bestimmung der Beladungskapazitäten  $q_{\text{Pd}}$ .

Die kinetischen Eigenschaften der SIRs hängen stark vom verwendeten Trägermaterial ab. Die Kontaktzeiten  $t_{\text{Kontakt}}$ , die zur Einstellung des Extraktionsgleichgewichts benötigt wurden (Tabelle 8), sind bei den kieselgelhaltigen SIRs viel kürzer als bei den auf XAD 2 basierenden Materialien. Dies verdeutlicht insbesondere ein Vergleich von **SG60-10** ( $t_{\text{Kontakt}} = 120$  min) mit **XAD2-10** ( $t_{\text{Kontakt}} = 360$  min) - beide SIRs enthalten die gleiche Menge desselben Extraktionsmittels. Die Kinetik wird allerdings auch von der Hydrophilie des Extraktionsmittels beeinflusst. Bei den Oligomeren wird sie von der Art der Ketten mitbestimmt, mit denen die *vicinalen* Dithioether-Einheiten miteinander verknüpft sind. So dauert die Gleichgewichtseinstellung mit **XAD2-11** am längsten. Die chelatisierenden Einheiten seines Extraktionsmittels **11** sind im Gegensatz zu **9** und **10** nicht über Tris(oxyethylen)-ethylen-Brücken, sondern Trimethylen-Brücken miteinander verknüpft, wodurch die Interaktion mit der wässrigen Phase erschwert wird. Im Vergleich zu in der Literatur beschriebenen XAD 2-haltigen SIRs liegen die benötigten Kontaktzeiten der neu publizierten XAD 2-haltigen SIRs in derselben Größenordnung bzw. stellen das Extraktionsgleichgewicht sogar schneller ein.<sup>[61]</sup>

Nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung hängen die Extraktionsausbeuten (Tabelle 8) im Wesentlichen von der Art des Extraktionsmittels ab. Auch hier wirkt sich die Hydrophilie des



Extraktionsmittels, die von der Anzahl an Sauerstoffatomen in den verbrückenden Ketten abhängt, auf die Werte aus. Trotz des höheren Schwefel-Gehalts  $x_s$ , der einen höheren Anteil an chelatisierenden Dithioether-Einheiten auf dem Trägermaterial anzeigt, beträgt die Extraktionsausbeute von **XAD2-11** nur 51,7%; bei **XAD2-10** sind es hingegen 91,4%. Die Extraktionsausbeute von **XAD2-4a**, das zwei Sauerstoffatome pro Dithioether-Einheit enthält, liegt mit 69,8% zwischen den oben genannten Werten. Weiterhin deutet sich eine Abhängigkeit der Extraktionsausbeuten von der Art der Dithioether-Einheit des Extraktionsmittels an. Die Extraktionsausbeute von **SG60-10**, das mit einem auf Dithiobenzol basierendem Oligomerenmisch imprägniert ist, ist ca. 29% höher als die von **SG-9**, welches stattdessen chelatisierende Dithiomaleonitril-Einheiten enthält. In Kapitel 2.2 und Kapitel 3.3 konnte anhand von Untersuchungen mit monomeren Liganden bereits gezeigt werden, dass Dithiobenzol-Derivate aufgrund des geringeren Elektronenzugs an den Schwefelatomen mit Palladium(II) stabilere Komplexe bilden als Dithiomaleonitril-Derivate. Die mit den Flüssig-Flüssig-Extraktionsmitteln gewonnenen Erkenntnisse lassen sich also auch auf Fest-Flüssig-Extraktionsmittel übertragen.

Die ermittelten Beladungskapazitäten für Palladium(II) (Tabelle 8) sind bezogen auf den Schwefel-Gehalt bei allen SIRs geringer als theoretisch möglich wäre. Analog zur relativ geringen Extraktionsausbeute weist **XAD2-11** innerhalb der Reihe der untersuchten SIRs die geringste Beladungskapazität auf ( $0,17 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Die Kapazität von **XAD2-10** ist hingegen fast doppelt so hoch. Der Wert des kieselgelhaltigen Analogons **SG60-10** ist nur geringfügig höher als der von **XAD2-10**, was abermals zeigt, dass der Einfluss des Trägermaterials nach erfolgter Einstellung des Extraktionsgleichgewichts relativ gering ist. Obwohl die Beladungskapazität von **SG-9** im Vergleich zu **SG60-10** gering ist, weist dieses SIR mit 63% die höchste Ausnutzung der chelatisierenden Dithioether-Einheiten auf. Das SIR **XAD2-4a** besitzt sowohl den höchsten Schwefel-Gehalt als auch die höchste Palladium-Kapazität ( $0,44 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Dieser Wert ist fast so hoch wie die in der Literatur beschriebene Kapazität des Superlig®2 ( $0,52 \text{ mmol g}^{-1}$ ).<sup>[31]</sup>

Da auch die Fest-Flüssig-Extraktionsmittel mehrmals wiederverwendet werden sollen, müssen die SIRs regenerierbar sein. Eine salzsaure Thioharnstofflösung ( $c(\text{tu})_{\text{aq}} = 0,5 \text{ M}$ ,  $c(\text{HCl})_{\text{aq}} = 0,1 \text{ M}$ ), die sich bereits als Reextraktionsmittel für das Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel **4** bewährt hat (Kapitel 2.2 und 3.3), ist auch ein wirksames Elutionsmittel für die Dithioether-haltigen SIRs. Abbildung 2 in Kapitel 2.4 zeigt, dass der Großteil des Palladiums bereits im ersten Elutionsschritt von den beladenen SIRs (der Ausgangsgehalt an Palladium entspricht  $q_{\text{Pd}}$  in Tabelle 8) zurückgewonnen wird. Von den auf Kieselgel basierenden SIRs **SG-9** und **SG60-10** wurden insgesamt jeweils 90% eluiert und von **XAD2-10** 87%. Im Fall von **XAD2-11** und **XAD2-4a** betrug die Elutionsausbeute jedoch nur jeweils 68%. Der Anteil an Extraktionsmittel ist in **XAD2-4a** doppelt so hoch wie in den SIRs mit den oligomeren Dithioether-Liganden **9-11** (siehe Tabelle 8). Vermutlich ist somit auch die Extraktionsmittelschicht auf dem XAD 2 dicker. Das SIR **XAD2-11** ist aufgrund der Trimethylen-Brücken des oligomeren Extraktionsmittels **11** und des Trägermaterials XAD 2 besonders hydrophob. Möglicherweise ist das auf den SIRs verbleibende Palladium sowohl beim **XAD2-4a** als auch beim **XAD2-11** in Bereiche (z.B. lipophile Schichten) gewandert, die für das Elutionsmittel nicht zugänglich sind.

Im nächsten Schritt wurden mit den Festphasenmaterialien Säulenversuche im Labormaßstab durchgeführt um das Extraktionsverhalten unter dynamischen Bedingungen sowie die Wiederverwendbarkeit und Selektivität der SIRs zu testen. Analog zu den Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimenten (Kapitel 2.1 und 2.2) wurden die Versuche zuerst mit der Modelllösung und anschließend mit der Laugungslösung durchgeführt. Aus bereits dargelegten Gründen war der Einsatz der SIRs **XAD2-4b** und **XAD2-11** in diesen weiterführenden Untersuchungen nicht lohnenswert.

Mit Ausnahme von **SG60-10** entsprechen die erhaltenen Beladungskurven der untersuchten SIRs (Kapitel 2.4, Abb. 3-6) nicht den typischen S-förmigen Durchbruchkurven, wie sie bei analogen Versuchen mit Ionenaustauscherharzen gewonnen werden.<sup>[105]</sup> Stattdessen fehlt der untere Teil des „S“ und es wird schnell ein Zustand erreicht, bei dem über einen langen Zeitraum hinweg nur wenige Prozente des Metalls extrahiert werden. Dies liegt u.a. darin begründet, dass die Extraktion unter den gewählten Bedingungen zu langsam abläuft. Säulenversuche mit **XAD2-10** und der Modelllösung ( $c_0(\text{Pd})_{\text{aq}} = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = 1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) demonstrieren, dass in diesen Fällen durch eine Absenkung der Flussrate eine Verringerung der Palladium-Konzentration in den Eluatfraktionen und damit eine Annäherung der Extraktionskurve an die angestrebte S-Form erreicht werden kann (Kapitel 2.4, Abb. 4). So bewirkte die Verringerung der Flussrate von 1 auf  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  eine Steigerung der Beladung des Säulenmaterials mit Palladium(II) von  $0,06$  auf  $0,14 \text{ mmol g}^{-1}$ . Eine weitere Absenkung der Flussrate war experimentell jedoch nicht möglich. Im Gegensatz zu **XAD2-10** wurde mit dem kieselgelhaltigen SIR **SG60-10** bei einer Flussrate von  $1 \text{ mL min}^{-1}$  im ersten Extraktionsdurchlauf mit der Modelllösung eine sehr hohe Palladium(II)-Beladung erzielt ( $0,48 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Aus der Reihe der untersuchten SIRs ist dies das einzige Festphasenmaterial, mit dem annähernd ideale S-förmige Durchbruchkurven erzielt wurden. Der Durchbruch des Palladiums ( $c/c_0 > 0,05$ ) erfolgte bei  $393 \text{ mL}$ , was dem ca. 2370-fachen des Bettvolumens ( $V_{\text{Bett}} = 0,166 \text{ mL}$ ) entspricht. Mit der salzsauren Thioharnstofflösung konnten im Anschluss 98% des gebundenen Palladiums eluiert werden. Allerdings verlagerte sich der Durchbruch in den zwei nachfolgenden Extraktionsdurchläufen (Kapitel 2.4, Abb. 3) zu geringeren Volumina ( $V_{\text{Durchbruch}} = 279$  und  $243 \text{ mL}$ ) und die Beladung mit Palladium(II) nahm ab ( $q_{\text{Pd}} = 0,33$  und  $0,31 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Grund hierfür war, dass ein Teil des Extraktionsmittels vom Kieselgel gewaschen wurde. Obwohl sich in den Batch-Versuchen mit **SG-9** das Extraktionsgleichgewicht ebenfalls relativ schnell einstellt, ist seine Beladungskurve bei einer Flussrate von  $1 \text{ mL min}^{-1}$  ebenfalls nicht S-förmig (Kapitel 2.4, Abb. 5) und die resultierende Beladung des Säulenmaterials relativ niedrig ( $0,04 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Hier zeigt sich erneut, dass die auf Dithiomaleonitril basierende Mischung **9** ein schwächeres Extraktionsmittel ist als die Mischung der Dithiobenzenderivate **10**. Von den untersuchten auf XAD 2 basierenden SIRs **XAD2-10** und **XAD2-4a** zeigt **XAD2-4a** eine deutlich bessere Extraktionsleistung. Bei einer Flussrate von  $1 \text{ mL min}^{-1}$  wurde im ersten Durchlauf eine Beladung von  $0,16 \text{ mmol g}^{-1}$  erzielt. Im zweiten und dritten Extraktionsdurchlauf erhöhte sich die Beladung sogar auf  $0,19$  und  $0,20 \text{ mmol g}^{-1}$ . Auch in Anbetracht der ungewöhnlichen Form der Beladungskurve (Kapitel 2.4, Abb. 6) wird vermutet, dass während des ersten Extraktionsdurchlaufs eine Konditionierung des Festphasenmaterials stattfand, was sich vorteilhaft auf die nachfolgenden Durchläufe

auswirkte. Die Experimente mit der Modelllösung deuten bereits darauf hin, dass XAD 2 bezogen auf das Rückhaltevermögen der Dithioether-haltigen Extraktionsmittel ein besseres Trägermaterial ist als Kieselgel.

Obwohl mit der zur Verfügung stehenden peristaltischen Pumpe die zur Erzielung idealer Durchbruchkurven benötigten sehr niedrigen Flussraten nicht realisiert werden konnten, wurden mit allen verbleibenden Festphasenmaterialien (**SG-9**, **SG60-10**, **XAD2-10** und **XAD2-4a**) weitere Versuche mit der industriellen Laugungslösung ( $c_0(\text{Pd})_{\text{aq}} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ M}$ ;  $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} \approx 2 \text{ M}$ ) durchgeführt. Dies führte zu wichtigen Erkenntnissen über die Effizienz und Wiederverwendbarkeit der Materialien in oxidierenden, salzsauren Medien sowie ihre Selektivität. Analog zum monomeren Liganden **6** extrahiert das SIR **SG-9**, welches mit einer Mischung aus oligomeren Dithiomaleonitrilderivaten imprägniert ist, bei Verwendung der Laugungslösung kein Palladium(II). Der starke von den Cyanogruppen ausgehende Elektronenzug bewirkt eine Verringerung des Komplexbildungsvermögens der 1,2-Dithioethen-Einheiten, so dass die Chloridionen in  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  bei höheren Salzsäurekonzentrationen nicht substituiert werden können (siehe auch Kapitel 3.2). Im Vergleich dazu ist die auf 1,2-Dithiobenzol basierende Oligomerenmischung in **SG60-10** ein stärkerer Komplexbildner. Von allen untersuchten SIRs gelingt die Palladium(II)-Extraktion aus der Laugungslösung mit **SG60-10** am besten ( $q_{\text{Pd}} = 0,22 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Allerdings wiederholt sich der Trend, der bereits mit der Modelllösung beobachtet wurde. Das Durchbruchvolumen verringert sich mit jedem weiteren Extraktionszyklus (Kapitel 2.4, Abb. 7), was zu einem Absinken der erhaltenen Palladium(II)-Beladungskapazitäten führt – so beträgt  $q_{\text{Pd}}$  im fünften Extraktionszyklus lediglich  $0,08 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Im Gegensatz zu den beladenen Reextraktionslösungen, die bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion mit dem Benzendithioetherliganden **4** erhalten wurden (Kapitel 2.2 und Kapitel 3.3), und obwohl die Säule vor der Elution mit entionisiertem Wasser gespült wurde, finden sich in den Eluatlösungen von **SG60-10** neben Palladium nachweisbare Mengen anderer Metalle, wie Platin, Eisen, Aluminium und Blei (Abbildung 6). Diese Metalle bilden im stark sauren Milieu anionische Chlorokomplexe.<sup>[106]</sup> Durch Einführung eines zusätzlichen Waschschruttes mit  $0,05 \text{ M HCl}$  konnte insbesondere die Menge des an das Säulenmaterial gebundenen Eisens reduziert werden. So ergibt sich in den vereinigten Eluatfraktionen der fünften Elution aus den Verhältnissen der Masse an Palladium zur jeweiligen Masse der anderen Elemente folgende Reihe: Platin (40) < Eisen ( $\sim 550$ ) < Aluminium ( $\sim 650$ ) < Blei ( $\sim 1550$ ). Das Festphasenmaterial **SG60-10** ist also Palladium(II)-selektiv, reichert daneben aber auch Platin(IV) an.

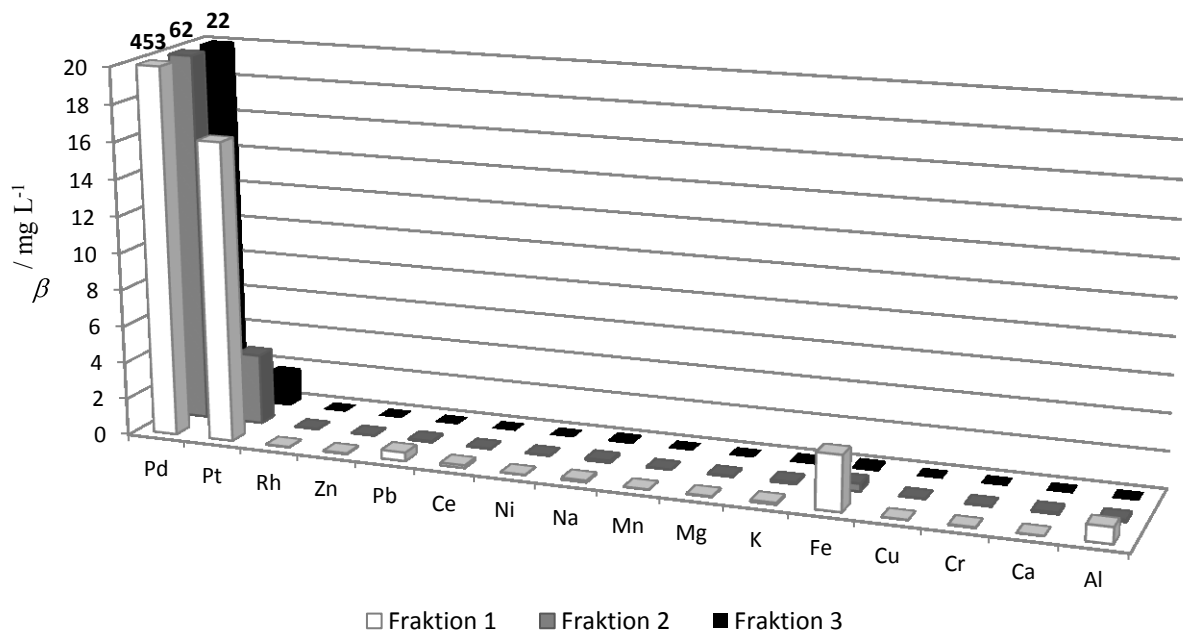


Abb. 6. Zusammensetzung der ersten drei Eluatfraktionen, die beim ersten Extraktions-Reextraktionszyklus mit **SG60-10** erhalten wurden ( $m_{\text{SG60-10}} = 100 \text{ mg}$ ;  $V_{\text{Fraktion}} = 3 \text{ mL}$ ; Elutionslösung:  $c(\text{tu})_{\text{aq}} = 0,5 \text{ M}$ ,  $c(\text{Cl}^-)_{\text{aq}} = 0,1 \text{ M}$ ). Nach der Beladung mit der Laugungslösung (Zusammensetzung siehe Tabelle 2) erfolgte ein Waschschriff mit 30 mL entionisiertem Wasser.

Bei den Versuchen mit **XAD2-10** und der Laugungslösung hängt die Menge an extrahiertem Palladium in gleicher Weise von der Flussrate ab wie in den Experimenten mit der Modelllösung. Bei einer Flussrate von  $1 \text{ mL min}^{-1}$  beträgt  $q_{\text{Pd}}$   $0,06 \text{ mmol g}^{-1}$  und bei einer Flussrate von  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  beträgt der Wert  $0,15 \text{ mmol g}^{-1}$ . Aus Zeitgründen wurden die aufeinanderfolgenden Extraktions-Reextraktionszyklen allerdings bei einer Flussrate von  $1 \text{ mL min}^{-1}$  durchgeführt. Anhand von Tabelle 4 in Kapitel 2.4 wird ersichtlich, dass die Beladungskapazität von **XAD2-10** im Gegensatz zu **SG60-10** nicht abnimmt. Das bestätigt erneut, dass das XAD 2 bei einer wässrigen mobilen Phase ein geeigneteres Trägermaterial für die dauerhafte Adsorption der Dithioetherliganden ist als Kieselgel. Allerdings nimmt das Verhältnis von Palladium zu Platin in den Eluatlösungen kontinuierlich ab. Dies ist möglicherweise bedingt durch eine teilweise Umwandlung der Thioether- zu Sulfinylgruppen – analog zu der in Kapitel 3.4 diskutierten Oxidation des monomeren Benzendithioetherliganden **4**. Die Sulfinylgruppen können durch die salzsaure Speiselösung protoniert werden und über ionische Wechselwirkungen negativ geladene Metallkomplexe binden. Das jeweilige Verhältnis von Palladium zu Eisen, Aluminium und Blei ist jedoch sehr hoch. Weitere Metalle konnten in den Eluatlösungen nicht nachgewiesen werden. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Metalle befinden sich im Anhang A4.

Die Extraktionsleistung von **XAD2-4a**, das mit dem monomeren Benzendithioetherliganden **4** imprägniert ist, ist der von **XAD2-10**, das mit dem auf 1,2-Dithiobenzen basierenden Oligomergemisch **10** imprägniert ist, sehr ähnlich. Die Eluatlösungen weisen neben

Palladium vergleichbare Mengen an Platin, Eisen, Aluminium und Blei auf. Bei einer Flussrate von  $0,1 \text{ mL min}^{-1}$  beträgt die Kapazität allerdings  $0,2 \text{ mmol g}^{-1}$ . Dies könnte auf den höheren Gehalt an Schwefel (Tabelle 8) und somit auch an chelatisierenden Dithioether-Einheiten zurückzuführen sein. Wie sich auch schon bei den Versuchen mit der Modelllösung gezeigt hat, ist bei diesem SIR die Menge an extrahiertem Palladium(II) im ersten Extraktionszyklus generell niedriger als in den folgenden.

Die Fest-Flüssig-Extraktionsuntersuchungen mit den SIRs bestätigen den in Kapitel 3.2 erhaltenen Befund, dass aromatische *vicinale* Dithioetherliganden im Gegensatz zu Extraktionsmitteln, die auf Dithiomaleonitril basieren, für die Extraktion von Palladium(II) aus industriellen salzsauren Lösungen geeignet sind. Für eine Imprägnierung mit dem oligomeren Gemisch **10** oder dem monomeren Liganden **4** eignet sich das makroporöse Trägermaterial XAD 2 besser als Kieselgel, weil das Extraktionsmittel dort haften bleibt und nicht von der wässrigen Lösung abgespült wird. Allerdings ist die Extraktionsgeschwindigkeit XAD 2-haltiger SIRs im Vergleich zu kieselgelhaltigen SIRs deutlich geringer. Dies lässt vermuten, dass die Diffusion der wässrigen Phase in die Poren relativ langsam abläuft. Die Extraktionsgeschwindigkeit und somit auch die Extraktionsleistung im Säulenbetrieb hängen aber auch von der Hydrophilie des Extraktionsmittels ab und können durch die Einführung von verbrückenden Ketten mit Ether-Sauerstoffatomen erhöht werden. Als Elutionsmittel eignet sich dieselbe salzsaure Thioharnstofflösung, die bereits für das in Kapitel 3.3 beschriebene Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem verwendet wurde ( $c(\text{tu})_{\text{aq}} = 0,5 \text{ M}$ ,  $c(\text{HCl})_{\text{aq}} = 0,1 \text{ M}$ ). Im Gegensatz zu den Flüssig-Flüssig-Extraktionsversuchen wurde bei der Festphasenextraktion mit den SIRs festgestellt, dass geringe Mengen an Platin, Eisen, Aluminium und Blei mitextrahiert werden. Da die Thioharnstofflösung nicht Palladium-selektiv ist, werden diese Metalle ebenfalls miteluiert. Durch einen zusätzlichen Waschschrift mit salzsaurer Lösung kann insbesondere die Menge an Eisen, die an das Säulenmaterial gebunden ist, reduziert und somit der Eisengehalt des Eluats verringert werden. Die Extraktion dieser Metalle erfolgt vermutlich aufgrund der Bildung von Sulfinylgruppen, die in protonierter Form mit den jeweiligen Chlorokomplexen wechselwirken können. In Kapitel 3.4 wird dargelegt, dass Sulfinylgruppen in oxidierenden Medien aus Thioethergruppen entstehen können.

## 4 Zusammenfassung

Die Entwicklung neuer Verfahren für die Rückführung von Palladium-haltigen Altmaterialien, wie gebrauchten Autoabgaskatalysatoren, in den Stoffstromkreislauf ist sowohl aus ökologischer als auch ökonomischer Sicht erstrebenswert.<sup>[20]</sup> In dieser Arbeit wurden neue Flüssig-Flüssig- und Fest-Flüssig-Extraktionsmittel entwickelt, mit denen Palladium(II) aus einer oxidierenden, salzsauren Laugungslösung, die neben Palladium auch Platin und Rhodium sowie zahlreiche unedle Metalle enthält, zurückgewonnen werden kann. Im Gegensatz zu vielen in der Literatur aufgeführten Extraktionsmitteln sind diese neuen Extraktionsmittel - ungesättigte monomere 1,2-Dithioether und oligomere Ligandenmischungen mit *vicinalen* Dithioether-Einheiten - hochselektiv. Aufgrund ihrer geometrischen und elektronischen Präorganisation bilden sie mit Palladium(II) stabile quadratisch-planare Chelatkomplexe.

Zunächst wurden eine neue Reihe ungesättigter monomerer 1,2-Dithioetherliganden (**1-6**) und ihre Palladiumdichlorid-Komplexe  $[PdCl_2(L)]$  ( $L = \mathbf{1-4}, \mathbf{6}$ ) dargestellt. Diese Liganden basieren auf einer starren 1,2-Dithioethen-Einheit, die in ein variierendes elektronenziehendes Grundgerüst eingebettet ist, und polaren 2-Hydroxyethyl- bzw. 2-Methoxyethyl-Seitenketten. Infolge der Komplexbildung werden die Thioether-Schwefel-Atome zu stereogenen Zentren. Es ist erstmals gelungen zwei diastereoisomere Formen des Palladiumdichlorid-Komplexes eines ungesättigten 1,2-Dithioetherliganden zu isolieren und mittels RKSA zu charakterisieren. Aufgrund der offenkettigen Struktur der Liganden kommt es in den gelösten Palladiumdichlorid-Komplexen bei Raumtemperatur jedoch zu einer Inversion der Konfiguration an den Schwefelatomen. Die Elektronendichte an den Thioether-Schwefel-Atomen nimmt in folgender Reihenfolge der elektronenziehenden Gruppen ab: 4-Methylbenzen-, Benzen-, Maleonitril-Rest. Dieser Trend wird durch DFT-Messungen bestätigt und spiegelt sich sowohl in den elektro- und photochemischen Eigenschaften der Liganden als auch in den Stabilitäten der Palladium(II)-Komplexe wider. So extrahieren Dithiomaleonitrilderivate aufgrund des starken Elektronenzugs der Cyanogruppen bei erhöhten Salzsäurekonzentrationen im Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem kein Palladium(II). Bei einem großen Ligandenüberschuss bilden die aromatischen Dithioetherliganden neben dem jeweiligen 1:1 überdies einen instabileren 1:2 (Pd:L)-Komplex. Auch die Art der Seitenketten beeinflusst die elektrochemischen Eigenschaften und die Stabilität der Palladium(II)-Komplexe. Dies ist möglicherweise auf eine schwache Pd $\cdots$ O-Wechselwirkung zurückzuführen. Über die Seitenketten kann zudem die Polarität und damit auch die Phasengrenzflächenaktivität der Liganden gesteuert werden. Flüssig-Flüssig-Extraktionsexperimente mit Modelllösungen und den Liganden **1-6** sowie literaturbekannten Verbindungen zeigen, dass eine hohe Phasengrenzflächenaktivität entscheidend zu einer raschen Einstellung des Extraktionsgleichgewichts beiträgt. Allerdings sind die Liganden mit

den 2-Hydroxyethyl-Seitenketten aufgrund ihrer relativ hohen Polarität bereits zu wasserlöslich und damit als Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel nicht geeignet.

Unter Berücksichtigung einiger in Kapitel 1.2 geforderter Kriterien für industriell einsetzbare Extraktionsmittel:

- gute Oxidationsbeständigkeit
- hohe Extraktionsausbeute bei hohen Salzsäurekonzentrationen der Speiselösung
- schnelle Extraktionskinetik
- hohe Selektivität für Palladium(II)
- kostengünstige Synthese

konnte mit dem 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzen (**4**) aus der Reihe der Liganden **1–6** bereits die Auswahl eines geeigneten Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittels erfolgen. Erste Batch-Versuche mit der oxidierenden, salzsauren Laugungslösung bestätigten die Eignung dieses Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittels.

Darauf aufbauend wurde im nächsten Schritt ein praxisnahes Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem mit dem Liganden **4** entwickelt. Zuerst wurde demonstriert, dass der Ligand ohne Abnahme der Extraktionsausbeuten oder der Palladium(II)-Selektivität mehrmals wiederverwendbar ist. Dann wurde mit 1,2-Dichlorbenzen ein Lösemittel gefunden, das für großtechnische Anwendungen geeigneter ist als das bis *dato* im Labormaßstab verwendete Chloroform. Da die Extraktionsausbeuten mit 1,2-Dichlorbenzen etwas geringer sind als mit Chloroform, wird eine höhere Anzahl an Extraktionsstufen benötigt um nahezu 100% des Palladiums aus der Laugungslösung zu extrahieren. Thermodynamische Untersuchungen zeigen, dass die Extraktion von Palladium(II) leicht endotherm ist und unter Entropiezunahme abläuft. Für die Reextraktion des Palladiums aus der organischen Phase können prinzipiell mehrere nukleophile (meist schwefelhaltige) Liganden genutzt werden. Am effektivsten verläuft die Reextraktion allerdings mit einer salzsauren Thioharnstofflösung.

Mit Hilfe eines insgesamt fünf Extraktions- und Reextraktionszyklen umfassenden Batch-Experiments mit der Laugungslösung konnte die hohe Palladium-Selektivität des neu entwickelten Flüssig-Flüssig-Extraktionssystems nochmals verifiziert und seine Wiederverwendbarkeit und Praxistauglichkeit unter Beweis gestellt werden. Zusätzlich zu den bereits genannten Punkten sind somit für das Flüssig-Flüssig-Extraktionssystem auch die folgenden Attribute erfüllt:

- großtechnisch einsetzbares Lösemittel
- problemlose Rückgewinnung des Palladiums aus der organischen Phase
- schnelle Reextraktionskinetik
- mehrmalige Wiederverwendbarkeit der organischen Phase.

Bei höheren Säurestärken der wässrigen Phase stellte sich das Extraktionsgleichgewicht unerwartet schnell ein. Die Ursache hierfür konnte aufgeklärt werden. Mittels HPLC wurde

nachgewiesen, dass sich der Dithioether **4** im Kontakt mit stark oxidierenden wässrigen Medien zu einem geringem Teil in das Thioethersulfoxid **8** umwandelt. Bei höheren Säurestärken der Speiselösung katalysiert das protonierte Thioethersulfoxid die Extraktion von Palladium(II) über die Bildung eines outer-sphere-Komplexes. Die Kristallstruktur des Palladiumdichlorid-Komplexes [PdCl<sub>2</sub>(**8**)] zeigt, dass der unprotonierte Ligand **8** Palladium(II) analog zum Dithioether **4** über die chelatisierenden Schwefelatome koordiniert.

Verschiedene Mischungen von Oligo(dithioether)-Liganden (**9-11**) und der monomere Ligand **4** dienten als Extraktionsmittel für Fest-Flüssig-Extraktionsversuche und wurden zu diesem Zweck auf hydrophilem Kieselgel und organophilem XAD 2 adsorbiert. In Batch-Versuchen zeigt sich mit den auf diese Weise erhaltenen SIRs, dass sich die Art der chelatisierenden Dithioether-Einheiten auf die erhaltenen Extraktionsausbeuten und Palladium-Beladungskapazitäten auswirkt. Die Hydrophilie des Extraktionsmittels kann durch die Ketten, welche die chelatisierenden Dithioether-Einheiten verknüpfen, variiert werden. Mit steigender Hydrophilie erhöht sich sowohl die Extraktionsausbeute als auch die Extraktionsgeschwindigkeit der SIRs. Für die anschließende Elution des gebundenen Palladiums eignet sich dieselbe salzsaure Thioharnstofflösung wie für das Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel **4**. Die positive Wirkung von Etherketten auf die Extraktionsgeschwindigkeit gleicht den bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion erhaltenen Ergebnissen. Einen größeren Einfluss auf die Extraktionsgeschwindigkeit der Festphasenmaterialien hat allerdings die Art des Trägermaterials. SIRs die auf Kieselgel basieren, extrahieren Palladium viel schneller als solche, die XAD 2 enthalten. Ein großer Nachteil von Kieselgel ist allerdings, dass das Extraktionsmittel während der Extraktion nicht dauerhaft darauf haften bleibt. Die kieselgelhaltigen SIRs sind also für den praktischen Einsatz eher ungeeignet. Gleichwohl zeigen die Versuche das Potential von kieselgelhaltigen Festphasenextraktionsmitteln mit chelatisierenden 1,2-Dithiobenzeneinheiten und hydrophilen Ethergruppen für die Extraktion von Palladium(II) aus salzsauren Lösungen. So ist es denkbar ein Festphasenmaterial zu entwickeln, das durch kovalente Anbindung des Extraktionsmittels an das Trägermaterial auch für den mehrmaligen Einsatz geeignet ist. Dadurch können sich allerdings, wie bereits in Kapitel 1.1.1 dargelegt, höhere Kosten für die Synthese ergeben.

Das Flüssig-Flüssig- und die drei Fest-Flüssig-Extraktionsmittel (**SG60-10**, **XAD2-10**, **XAD2-4a**), die für die Aufgabenstellung am geeignetsten sind, basieren alle auf derselben chelatisierenden 1,2-Dithiobenzeneinheit. Während sich allerdings für die Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Ligand **4** ein klarer Favorit herausgestellt hat, dessen Praxistauglichkeit unter Beweis gestellt werden konnte, ist dies bei den SIRs nicht der Fall, weil keines der getesteten Materialien allen Anforderungen entspricht (Tabelle 9). Im Vergleich zu industriell eingesetzten Flüssig-Flüssig-Extraktionsmitteln wie Di-*n*-hexylsulfid und Aloxime®840 ist die Palladium(II)-Extraktionskinetik von Ligand **4** sehr schnell. Da sich durch eine schnelle Extraktionskinetik die Wirtschaftlichkeit von Extraktionsprozessen erhöht, ist Dithioether **4** für einen praktischen Einsatz hochattraktiv. Zwar verläuft die Palladium-Extraktion der



neuartigen SIRs schneller als bei literaturbekannten SIRs<sup>[61]</sup>, jedoch zeigte sich in Säulenversuchen mit den wiederverwendbaren XAD 2-haltigen SIRs, dass für die Realisierung hoher Beladungskapazitäten trotzdem sehr geringe Pumpraten benötigt werden. Ein weiterer Nachteil der in dieser Arbeit entwickelten Fest-Flüssig-Extraktionsmittel gegenüber dem Flüssig-Flüssig-Extraktionsmittel **4** ist die geringere Palladium-Selektivität. Zwar wird auch mit den SIRs hauptsächlich Palladium extrahiert, allerdings wurden in den Eluaten neben dem Palladium auch geringe Mengen von Platin, Aluminium, Eisen und Blei gefunden. Teilweise erhöht sich der Platingehalt des Eluats auch mit zunehmender Zahl der Extraktionszyklen. Da die vorliegende Arbeit Teil eines AIF-Verbundprojektes war, in dem die Trennung der drei Platingruppenmetalle Palladium, Platin und Rhodium im Vordergrund stand, und die Abtrennung von Palladium vor Platin und Rhodium gewünscht war, sollte die Co-Extraktion von Platin möglichst vermieden werden.

Nach dem jetzigen Stand ist daher die Weiterverfolgung des Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahrens mit Ligand **4** vielversprechender als die Fest-Flüssig-Extraktion mit den SIRs; wenngleich in einem Scale-up weitere Untersuchungen zur Anreicherung vom Thioethersulfoxid **8** erfolgen müssen.

Tabelle 9. Gegenüberstellung der Extraktionseigenschaften des in der Flüssig-Flüssig-Extraktion (SX) eingesetzten Liganden **4** mit den in der Fest-Flüssig-Extraktion (SPE) eingesetzten SIRs.

Eigenschaft	SX	SPE		
	<b>4</b>	<b>SG60-10</b>	<b>XAD2-10</b>	<b>XAD2-4a</b>
Pd(II)-Extraktion aus HCl-saurer Lösung	ja	ja	ja	ja
Extraktionskinetik	relativ schnell	relativ schnell	langsam	langsam
Pd(II)-selektiv	ja	ja (aber das SIR extrahiert auch geringe Mengen Al, Fe, Pb, Pt)		
Pd(II) lässt sich reextrahieren	ja	ja	ja	ja (aber ein Teil des Pd bleibt auf dem SIR zurück)
wiedereinsetzbar	ja	nein (EM wird von TM gewaschen)	ja	ja

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Bernardis, R. A. Grant, D. C. Sherrington, *React. Funct. Polym.* **2005**, *65*, 205–217.
- [2] F. K. Crundwell, M. S. Moats, V. Ramachandran, T. G. Robinson, W. G. Davenport, *Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals*, Elsevier, Oxford, **2011**, S. 489-534.
- [3] H. Watarai, in: *Solvent Extraction and Liquid Membranes* (Hrsg.: M. Aguilar, J. L. Cortina), Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2008**, S. 21–57.
- [4] J. H. Brits, D. A. Deglon, *Hydrometallurgy* **2007**, *89*, 253–259.
- [5] J. Rydberg, in: *Principles and Practices of Solvent Extraction* (Hrsg.: J. Rydberg, C. Musikas, G. R. Choppin), Marcel Dekker, New York, **1992**, S. 1–17.
- [6] K. C. Sole, A. M. Feather, P. M. Cole, *Hydrometallurgy* **2005**, *78*, 52–78.
- [7] J. Butler, *Platinum 2012*, Johnson Matthey PLC, Hertfordshire, **2012**, S. 14–20.
- [8] R. Kunin, in: *Ion Exchangers* (Hrsg.: K. Dorfner), Walter de Gruyter, Berlin, **1991**, S. 677–683.
- [9] M. Streat, in: *Ion Exchangers* (Hrsg.: K. Dorfner), Walter de Gruyter, Berlin, **1991**, S. 1061–1072.
- [10] R. A. Grant, in: *Precious Metals Recovery and Refining: Proceedings of a Seminar of the International Precious Metals Institute* (Hrsg.: L. Manziek), International Precious Metals Institute, Allentown PA, **1990**, S. 7–39.
- [11] P. Tasker, P. G. Plieger, L. C. West, in: *Comprehensive Coordination Chemistry II – From Biology to Nanotechnology* (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. I. Meyer, M. D. Ward), Elsevier-Pergamon, Oxford, **2004**, S. 759–807.
- [12] M. Muhammed, A. A. Zagorodni, in: *Solvent Extraction for the 21<sup>st</sup> Century - Proceedings of ISEC '99 Vol.1* (Hrsg.: M. Cox, M. Hidalgo, M. Valiente), Society of Chemical Industry, London, **2001**, S. 9–17.
- [13] M. J. Cleare, P. Charlesworth, D. Bryson, *J. Chem. Tech. Biotechn.* **1979**, *29*, 210–224.
- [14] M. J. Cleare, R. A. Grant, P. Charlesworth, *Extr. Metall. 81, Pap. Symp.* **1981**, 34–41.
- [15] G. P. Demopoulos, *CIM Bull.* **1989**, *82*, 165–171.
- [16] A. Warshawsky, J. L. Cortina, K. Jerabek, in: *Solvent Extraction and Liquid Membranes* (Hrsg.: M. Aguilar, J. L. Cortina), Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2008**, S. 301–334.

- [17] Z. Hubicki, A. Wołowicz, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1414–1419.
- [18] Z. Hubicki, A. Wołowicz, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 124–159.
- [19] A. Warshawsky, J. L. Cortina, M. Aguilar, K. Jerabek, in: *Solvent Extraction for the 21<sup>st</sup> Century - Proceedings of ISEC '99 Vol.2* (Hrsg.: M. Cox, M. Hidalgo, M. Valiente), Society of Chemical Industry, London, **2001**, S. 1267–1272.
- [20] C. Hagelüken, M. Buchert, H. Stahl, in: *Stoffströme der Platingruppenmetalle* (Hrsg.: C. Hagelüken), GDMB Medienverlag, Clausthal-Zellerfeld, **2005**, S. 1–8.
- [21] Platinum Group Metals and Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, Vol. 28, S. 317–388.
- [22] S. Cole, C. J. Ferron, in: *The Geology, Geochemistry, Mineralogy and Mineral Beneficiation of Platinum-Group Elements, Vol. 54* (Hrsg.: L. Cabri), Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, **2002**, S. 811–844.
- [23] D. Jimenez de Aberasturi, R. Pinedo, I. Ruiz de Larramendi, J. I. Ruiz de Larramendi, T. Rojo, *Miner. Eng.* **2011**, *24*, 505–513.
- [24] T. M. Buslaeva, S. A. Simanova, *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, *25*, 151–161.
- [25] M. H. H. Mahmoud **2003**, *JOM*, 37–40.
- [26] K. C. Sole, in: *Solvent Extraction and Liquid Membranes* (Hrsg: M. Aguilar, J. L. Cortina), Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2008**, S. 141–200.
- [27] S. F. Woollam, R. A. Grant, in: *Solvent Extraction: Fundamentals to Industrial Applications - Proceedings of ISEC 2008 – International Solvent Extraction Conference Vol.1* (Hrsg.: B. A. Moyer), Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, **2008**, S. 281–286.
- [28] K. J. Shanton, R. A. Grant, **1979**, Separation and Purification of Palladium. *GB Patent*, 1979–1535.
- [29] M. B. Mooiman, in: *Precious Metals 1993 - Proceedings of the Seventeenth International Precious Metals Conference, Newport, Rhode Island* (Hrsg: R. K. Mishra), International Precious Metals Institute, Allentown, **1993**, S. 411–434.
- [30] M. Grote, A. Kettrup, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1989**, *335*, 698–711.
- [31] F. P. Traczyk, R. L. Bruening, J. B. Dale, *Schriftenr. D. GDMB* **1998**, *82*, 269–277.
- [32] B. Cote, E. Benguerel, G. P. Demopoulos, in: *Precious Metals 1993 - Proceedings of the Seventeenth International Precious Metals Conference, Newport, Rhode Island* (Hrsg: R. K. Mishra), International Precious Metals Institute, Allentown, **1993**, S. 593–617.

- [33] C. Nowotny, W. Halwachs, K. Schügerl, *Sep. Purif. Technol.* **1997**, *12*, 135–144.
- [34] V. V. Yakshin, O. M. Vilkoval, I. G. Tananaev, B. F. Myasoedov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2011**, *81*, 1966–1971.
- [35] A. A. Mhaske, P. M. Dhadke, *Hydrometallurgy* **2001**, *61*, 143–150.
- [36] A. Cieszyńska, M. Wisniewski, *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *80*, 385–389.
- [37] A. Cieszyńska, M. Wisniewski, *Hydrometallurgy* **2012**, *113–114*, 79–85.
- [38] S. Katsuta, Y. Yoshimoto, M. Okai, Y. Takeda, K. Bessho, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 12735–12740.
- [39] Y. Baba, Y. Kanai, S. Kanemaru, T. Oshima, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* **2010**, *17*, 195–207.
- [40] P. Malik, A. P. Paiva, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 49–72.
- [41] M. Regel-Rosocka, M. Wisniewski, A. Borowiak-Resterna, A. Cieszyńska, A. M. Sastre, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *53*, 337–341.
- [42] R. A. Khisamutdinov, G. R. Anpilogova, Y. I. Murinov, L. V. Spirikhin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2010**, *55*, 1992–1997.
- [43] R. A. Khisamutdinov, Y. I. Murinov, O. V. Shitikova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2007**, *52*, 1041–1050.
- [44] A. N. Turanov, V. K. Karandashev, A. N. Proshin, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2008**, *26*, 360–374.
- [45] A. N. Turanov, V. K. Karandashev, A. N. Proshin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2006**, *51*, 1968–1972.
- [46] S. Feng, Z. Huang, P. Li, *Asian J. Chem.* **2011**, *23*, 2605–2608.
- [47] Z. Huang, J. Chen, M. Xie, *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao* **2010**, *20*, 983–989.
- [48] F. Hamada, C.-B. Li, Y. Kondo, **2011**, Compound Containing Sulfide, Sulfinyl, and Sulfonyl Groups for Extracting Palladium, Platinum, and Zirconium. *US Patent*, US 20110247459 A1.
- [49] L. Pan, G. B. Gu, F. W. Wang, Y.-J. Wei, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2008**, *24*, 520–526.
- [50] H. Renner, *The Selective Extraction of Palladium by the Use of Di-Normal-Hexyl Sulfide*, Council for Mineral Technology, **1985**, Report No. M217.
- [51] A. C. du Preez, J. S. Preston, in: *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Cape Town, South Africa 17 to 21 March 2002, Vol. 2* (Hrsg: K. C. Sole, P.

- M. Cole, J. S. Preston, D. J. Robinson) The South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, **2002**, S. 896–901.
- [52] B. R. James, R. H. Morris, F. B. W. Einstein, A. Willis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 31–32.
- [53] J. S. Preston, A. C. du Preez, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 359–374.
- [54] L. Pan, Z. Zhang, *Miner. Eng.* **2009**, 1271–1276.
- [55] R. Vlasankova, L. Sommer, *Chem. Pap.* **1999**, *53*, 200–209.
- [56] C. Fontas, M. Hidalgo, V. Salvado, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 83–96.
- [57] J. Kramer, W. L. Driessen, K. R. Koch, J. Reedijk, *Hydrometallurgy* **2002**, *64*, 59–68.
- [58] J. Kramer, W. L. Driessen, K. R. Koch, J. Reedijk, *Sep. Sci. Technol.* **2004**, *39*, 63–75.
- [59] J. M. Sanchez, M. Hidalgo, V. Salvado, *React. Funct. Polym.* **2001**, *46*, 283–291.
- [60] M. M. Hassanien, K. S. Abou-El-Sherbini, *Desalin. Water Treat.* **2010**, *16*, 329–338.
- [61] M. Rovira, J. L. Cortina, J. Arnaldos, A. M. Sastre, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 351–366.
- [62] M. Rovira, L. Hurtado, J. L. Cortina, J. Arnaldos, A. M. Sastre, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1998**, *16*, 545–564.
- [63] P. Jones, G. Schwedt, *Anal. Chim. Acta* **1989**, *220*, 195–205.
- [64] J. Gieshoff, in: *Autoabgaskatalysatoren: Zusammensetzung, Herstellung, Testverfahren und Entwicklungstendenzen, 2. Auflage* (Hrsg.: W. J. Bartz, E. Wippler), expert Verlag, Renningen, **2005**, S. 3–26 und S. 47–112.
- [65] S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 365–414.
- [66] F. R. Hartley, S. G. Murray, W. Levason, H. E. Soutter, C. A. McAuliffe, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *35*, 265–277.
- [67] H.-J. Holdt, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 477–482.
- [68] H.-J. Drexler, I. Starke, M. Grotjahn, E. Kleinpeter, H.-J. Holdt, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *317*, 133–142.
- [69] P. Hansen, H.-J. Holdt, J. Teller, **1986**, Verfahren zur Herstellung von Oxadithiacycloalkendicarbonitrilen. *Patentschrift DDR*, DD 1985-277065.
- [70] R. Heber, *J. Prakt. Chem.* **1976**, *318*, 19–25.

- [71] E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. Kite, K. G. Orrell, V. Sik, B. L. Williams, *Polyhedron* **1982**, *1*, 289–298.
- [72] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581–587.
- [73] L. R. Gray, D. J. Gulliver, W. Levason, M. Webster, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1983**, *39*, 877–879.
- [74] N. Takeda, D. Shimizu, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m1408–m1410.
- [75] J. S. Preston, A. C. du Preez, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1996**, *14*, 755–772.
- [76] M. Tiecco, M. Tingoli, L. Testaferri, D. Chianelli, F. Maiolo, *Synthesis* **1982**, *6*, 478–480.
- [77] M. V. R. Reddy, S. Reddy, P. V. R. Reddy, D. B. Reddy, N. S. Reddy, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *44*, 123–127.
- [78] B. Tylleman, G. Gbabode, C. Amato, C. Buess-Herman, V. Lemaure, J. Cornil, R. G. Aspe, Y. H. Geerts, S. Sergeev, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2789–2797.
- [79] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, M. Montanucci, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4795–4800.
- [80] A. Holzberger, H.-J. Holdt, E. Kleinpeter, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1691–1697.
- [81] M. Grotjahn, N. Jäger, H.-J. Drexler, H.-J. Holdt, E. Kleinpeter, *J. Mol. Mod.* **1999**, *5*, 72–77.
- [82] J. Halper, W. D. Closson, H. B. Gray, *Theoret. Chim. Acta* **1966**, *4*, 174–184.
- [83] T. Schwarze, H. Müller, C. Dosche, T. Klamroth, W. Mickler, A. Kelling, H.-G. Löhmannsröben, P. Saalfrank, H.-J. Holdt, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1671–1674.
- [84] L. I. Elding, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 647–651.
- [85] P. P. Sun, M. S. Lee, *Hydrometallurgy* **2011**, *109*, 181–184.
- [86] A. Warshawsky, *Sep. Purif. Methods* **1983**, *11*, 95–130.
- [87] Y. Marcus, in: *Principles and Practices of Solvent Extraction* (Hrsg.: J. Rydberg, C. Musikas, G. R. Choppin), Marcel Dekker, New York, **1992**, S. 22–32.
- [88] A. Mellah, D. Benachour, *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *56*, 220–224.
- [89] S. J. Al-Bazi, H. Freiser, *Anal. Chim. Acta* **1991**, *245*, 225–233.
- [90] M. Rovira, J. L. Cortina, A. M. Sastre, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17*, 333–349.

- [91] J. P. Shukla, S. R. Sawant, A. Kumar, R. K. Singh, N. Varadarajan, *Nucl. Sci. J.* **1996**, *33*, 39–51.
- [92] B. R. Reddy, B. Raju, J. Y. Lee, H. K. Park, *J. Hazard. Mater.* **2010**, *180*, 253–258.
- [93] J. Y. Lee, B. Raju, B. N. Kumar, J. Rajesh Kumar, H. K. Park, B. R. Reddy, *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *73*, 213–218.
- [94] P. J. Lloyd, in: *Principles and Practices of Solvent Extraction* (Hrsg.: J. Rydberg, C. Musikas, G. R. Choppin), Marcel Dekker, New York, **1992**, S. 237–266.
- [95] L. L. Tavlarides, J. H. Bae, C. K. Lee, *Sep. Sci. Technol.* **1987**, *22*, 581–617.
- [96] S. J. Al-Bazi, H. Freiser, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 417–420.
- [97] P. A. Lewis, D. F. C. Morris, E. L. Short, D. N. Waters, *J. Less Common Met.* **1976**, *45*, 193–214.
- [98] B. F. G. Johnson, J. Puga, P. R. Raithby, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1981**, *B37*, 953–956.
- [99] D. R. Boyd, N. D. Sharma, S. A. Haughey, M. A. Kennedy, J. F. Malone, S. D. Shepherd, C. C. R. Allen, H. Dalton, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 549–559.
- [100] N. Maezaki, A. Sakamoto, N. Nagahashi, M. Soejima, Y.-X. Li, T. Imamura, N. Kojima, H. Ohishi, K. Sakaguchi, C. Iwata, T. Tanaka, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3284–3291.
- [101] M. Dräger, G. Kiel, G. Gattow, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 3929–3937.
- [102] C. Pettinari, M. Pellei, G. Cavicchio, M. Crucianelli, W. Panzeri, M. Colapietro, A. Cassetta, *Organometallics* **1999**, *18*, 555–563.
- [103] M. Rovira, J. L. Cortina, A. M. Sastre, in: *Solvent Extraction for the 21<sup>st</sup> Century - Proceedings of ISEC '99 Vol.1* (Hrsg.: M. Cox, M. Hidalgo, M. Valiente), Society of Chemical Industry, London, **2001**, S. 771–775.
- [104] K. Jerabek, L. Hankova, A. G. Strikovskiy, A. Warshawsky, *React. Funct. Polym.* **1996**, *28*, 201–207.
- [105] S. Hahn, H.-J. Holdt, *Sep. Sci. Technol.* **2012**, eingereicht, LSST-2012-6406.
- [106] V. H. Aprahamian, G. P. Demopoulos, *Miner. Process. Extr. Met. Rev.* **1995**, *14*, 143–167.
- [107] Dudenverlag von Bibliographisches Institut GmbH, *Duden online*, <http://www.duden.de/> (15.10. 2012).

## Abkürzungsverzeichnis

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen erläutert, sofern sie nicht im Duden<sup>[107]</sup> zu finden sind.

AIF	Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V.
aq	wässrige Phase
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMTE	(Z)-1,2-Bis(methylthio)ethen
DEHTPA	Di-(2-ethylhexyl)thiophosphorsäure (di-(2-ethylhexyl)thiophosphoric acid)
DFT	Dichtfunktionaltheorie
DPV	Differenzpulsvoltammetrie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
EI	Elektronenstoßionisation (electron impact)
EM	Extraktionsmittel
ESI	Elektrospray-Ionisation
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (highest occupied molecular orbital)
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (high performance liquid chromatography)
HSQC	(heteronuclear single-quantum correlation)
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (inductively coupled plasma)
IR	Infrarot
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (lowest unoccupied molecular orbital)



---

MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption Ionisation (matrix-assisted laser desorption ionisation)
MS	Massenspektrometrie
MWE	Ministerium für Wirtschaft und Europaangelegenheiten
n. b.	nicht bestimmt
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance)
OES	optische Emissionsspektroskopie
org	organische Phase
PCT	Zusammenarbeitsvertrag (patent cooperation treaty)
PGM	Platingruppenmetalle
ppm	Teile von einer Million (parts per million)
REM	Rasterelektronenmikroskop
RKSA	Röntgenkristallstrukturanalyse
S.	Seite
SCE	Kalomelektrode (saturated calomel electrode)
Sdp.	Siedepunkt
SG	Kieselgel (silica gel) mit einem Durchmesser von 0,2-1 mm
SG60	Kieselgel 60 (silica gel 60) mit einem Durchmesser von 0,04-1 mm
SHE	Standardwasserstoffelektrode (standard hydrogen electrode)
SIR	flüssig-imprägniertes Adsorberpolymer (solvent impregnated resin)
SPE	Fest-Flüssig-Extraktion (solid phase extraction)
SX	Flüssig-Flüssig-Extraktion (solvent extraction)
TM	Trägermaterial
TOF	Flugzeit (time of flight)
tu	Thioharnstoff (thiourea)

UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar (visible)
wt.%	Gewichtsprozent
XAD 2	Amberlite® XAD 2

## Verzeichnis der chemischen, physikalischen und mathematischen Größen

$c$	Stoffmengenkonzentration
$D$	Verteilungskoeffizient
$E$	Extraktionsausbeute
$E^\circ$	Standardredoxpotential
$E_p^{\text{Ox}}$	Oxidationspotential
$k$	Faktor zur Berechnung der Bestimmungsgrenze
$K$	Komplexstabilitätskonstante
$K_{\text{ex}}$	Extraktionsgleichgewichtskonstante
$m$	Masse
$n$	Stoffmenge
$N_c$	Anzahl der Kalibrier-Konzentrationsstufen
$q$	Beladungskapazität
$t$	Zeit
$R$	allgemeine Gaskonstante
$R$	Reextraktionsausbeute
$S$	Separationsfaktor
$T$	Temperatur
$T_c$	Koaleszenztemperatur
$\bar{x}$	Mittelwert
$x_{\text{BG}}$	Bestimmungsgrenze
$x_{\text{NG}}$	Nachweisgrenze
$x_{\text{S}}$	Schwefel-Gehalt

$\beta$	Massenkonzentration
$\Delta$	Änderung (z.B. der Partialladung)
$\Delta G^\circ$	freie Standardenthalpie
$\Delta H^\circ$	molare Standardenthalpie
$\Delta S^\circ$	Änderung der Standardentropie
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Dipolmoment
$\rho$	Dichte

# Anhang

## A Zusätzliche Daten und Methoden

### A1 Zusätzliche Daten zu Kapitel 2.1

*Eur. J. Inorg. Chem.* **2012** · © WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 69451 Weinheim, 2012 · ISSN 1434-1948

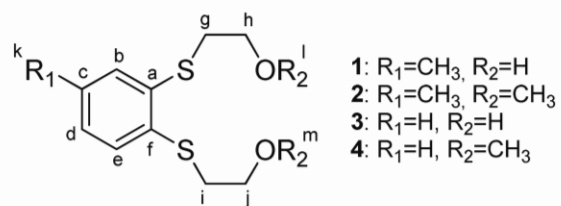
#### **SUPPORTING INFORMATION**

**DOI:** 10.1002/ejic.201101406

**Title:** Complexation of Palladium(II) with Unsaturated Dithioethers – A Systematic Development of Highly Selective Ligands for Solvent Extraction

**Author(s):** Juliane Traeger, Tillmann Klamroth, Alexandra Kelling, Susanne Lubahn, Ernst Cleve, Wulfhard Mickler, Matthias Heydenreich, Holger Müller, Hans-Jürgen Holdt\*

## 1. Attribution of NMR resonances



## 2. Single-crystal X-ray structures

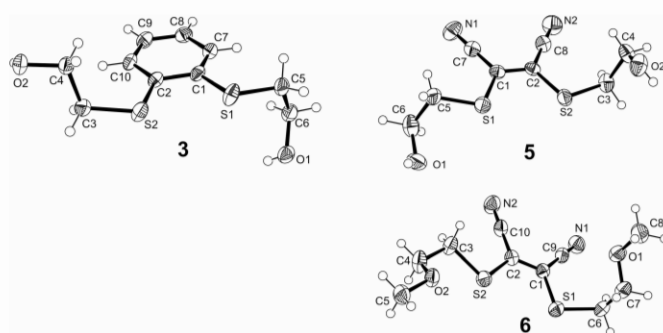


Figure S1. X-ray structures of extractants **3**, **5** and **6** (thermal ellipsoid at 50%).

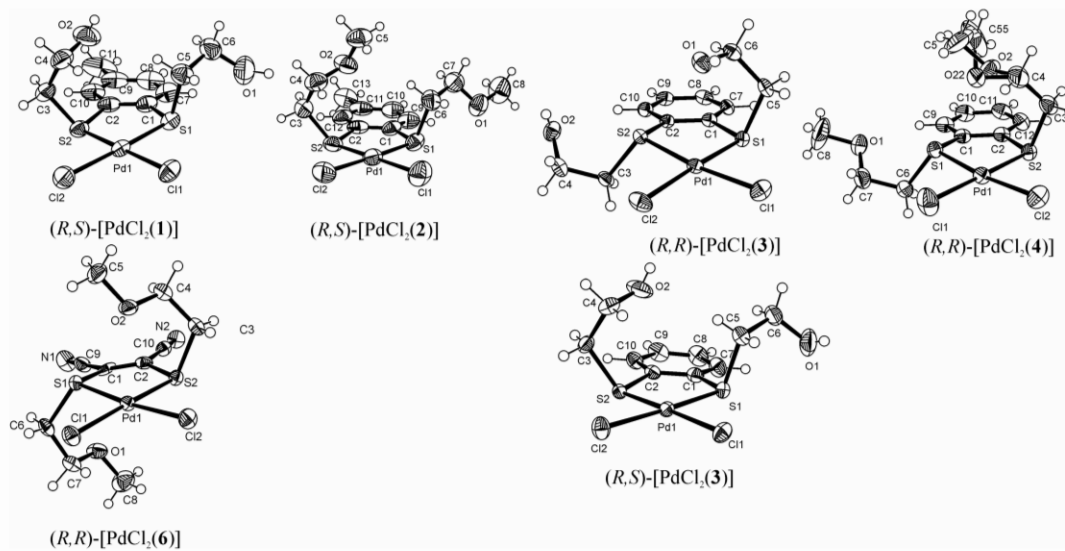


Figure S2. X-ray structures of the palladium complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)] (thermal ellipsoid at 50%).

Table S1. Selected bond lengths and distances of dithioethers **3**, **5**, **6** and the complexes [PdCl<sub>2</sub>(L)] (L=**1-4**, **6**) as obtained by X-ray analysis.

Compound	S··S [Å]	C1=C2 [Å] <sup>[a]</sup>	C-S [Å] <sup>[b]</sup>	Pd-S [Å]	Pd··O [Å] <sup>[c]</sup>
<b>3</b>	2.984(1)	1.414(3)	1.766(2), 1.762(2)	-	-
<b>5</b>	3.084(2)	1.359(4)	1.742(3), 1.749(3)	-	-
<b>6</b>	3.121(1)	1.362(3)	1.744(2), 1.731(2)	-	-
[PdCl <sub>2</sub> ( <b>1</b> )] <sup>[d]</sup>	3.178(2)	1.365(7)	1.793(5), 1.779(5)	2.248(1), 2.254(2)	4.038(5)
[PdCl <sub>2</sub> ( <b>2</b> )] <sup>[d]</sup>	3.176(3)	1.364(10)	1.777(7), 1.779(8)	2.254(2), 2.258(2)	3.655(6)
[PdCl <sub>2</sub> ( <b>3</b> )] <sup>[d]</sup>	3.186(1)	1.379(3)	1.785(2), 1.783(2)	2.248(1), 2.261(1)	3.972(2)
[PdCl <sub>2</sub> ( <b>3</b> )] <sup>[d]</sup>	3.182(1)	1.384(5)	1.781(3), 1.785(3)	2.242(1), 2.270(1)	3.058(3)
[PdCl <sub>2</sub> ( <b>4</b> )] <sup>[d]</sup>	3.171(1)	1.385(5)	1.781(3), 1.778(4)	2.258(1), 2.242(1)	3.201(13) <sup>[f]</sup>
[PdCl <sub>2</sub> ( <b>6</b> )] <sup>[d]</sup>	3.189(1)	1.264(6)	1.836(5), 1.790(5)	2.246(2), 2.263(2)	2.918(4)

[a] In the benzene-dithioethers this relates to the C=C bond adjacent to the sulfur atoms.

[b] C1-S1 and C2-S2 respectively.

[c] Only the shortest Pd··O distance is shown.

[d] (*R,S*)-configuration of the sulfur atoms.

[e] (*R,R*)- and (*S,S*)-configuration of the sulfur atoms.

[f] The methoxy group is disordered.

### 3. Cyclovoltammetric measurements

The effect of the end groups on the oxidation potential of the Pd<sup>II</sup> complexes, which is described in the main text, is also reflected in the reduction potentials. Budnikov suggests that in thioether palladium complexes Pd<sup>II</sup> is reduced to Pd<sup>0</sup>.<sup>[1]</sup> This is consistent with our DFT calculations of compound [PdCl<sub>2</sub>(**3**)] having a considerable d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> orbital participation in the LUMO, which implies that the reduction occurs at the metal centre. In contrast to the curves Budnikov obtained, the electron transfer of the complexes described here is irreversible. That might be due to the lower scan rate we used for the measurements.

[1] H. C. Budnikov, *Talanta* **1987**, *34*, 219-222.

## 4. DFT calculations

### 4.1 Orbitals and ESP charges

The HOMOs of compounds **3**, **6** and [PdCl<sub>2</sub>(**3**)] are given in Figure S3. Also shown is the HOMO-1 for **3**. One can clearly see, that all HOMOs for the free ligands are either dominated by one or both sulfur atoms. In contrast, for the complex [PdCl<sub>2</sub>(**3**)] the HOMO is mainly located at the PdCl<sub>2</sub> unit. At the same time, the energy of the HOMO is smaller in the complex ([PdCl<sub>2</sub>(**3**)): -8.0 eV) than in the free ligand (**3**): -7.8 eV). Furthermore, the localisation of the HOMO indicates that the oxidation should take place at the sulfur atoms in the free ligand (**3,6**) and at the PdCl<sub>2</sub> unit, mostly at the chlorine atoms, in the complex ([PdCl<sub>2</sub>(**3**)]). These findings are supported by the calculated ESP charges for the neutral compounds and the respective cations. The total ESP charges of the PdCl<sub>2</sub> unit and of the two sulfur atoms for the neutral compounds and the cations are given in Table S2. As one can see, for the free ligands approximately 50 % of the charge corresponding to one electron is removed from the two sulfur atoms. In case of the complex this value drops to about 20 %, while the PdCl<sub>2</sub> unit loses more than 50 % of the charge corresponding to one electron.

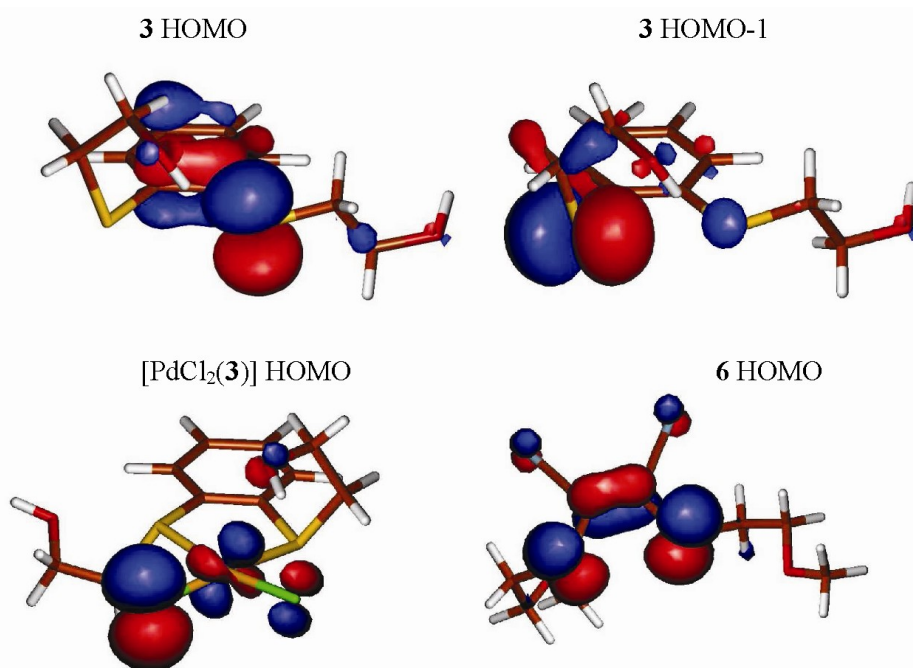


Figure S3. The HOMOs for compounds **3**, **6** and  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]$  calculated at the CAM-B3LYP/LANL2DZ level of theory are displayed. For **3** also the HOMO-1 is shown.

Table S2. Given are the total ESP charges of the  $\text{PdCl}_2$  unit and of the two sulfur atoms for both the neutral compounds and the respective cations (all values in units of elementary charge  $e$ ).

	<b>3</b>	<b>3</b> <sup>+</sup>	<b>6</b>	<b>6</b> <sup>+</sup>	$[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]$	$[\text{PdCl}_2(\mathbf{3})]^+$
2S	-0.586	-0.067	-0.222	0.181	-0.303	-0.110
$\text{PdCl}_2$	-	-	-	-	-0.567	-0.028

#### 4.2 Excited states

The obtained oscillator strengths of the transitions from ground to excited states are given in Figure S4 together with the corresponding UV/Vis spectrum for compound **3**. The spectrum was obtained from the oscillator strengths  $f_i$  and the corresponding wave numbers  $\bar{\nu}_i$  by “Gaussian broadening” ( $\sigma = 300\text{cm}^{-1}$ ):

$$\epsilon(\bar{\nu}) = \sum_i \frac{f_i}{\kappa} \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\bar{\nu}-\bar{\nu}_i}{\sigma}\right)^2}.$$

$\kappa$  is given as:

$$\kappa = \frac{4m_e c^2 \epsilon_0 \ln 10}{N_A e^2} = 4.318998 \cdot 10^{-10} \text{ mol m}^{-1}.$$



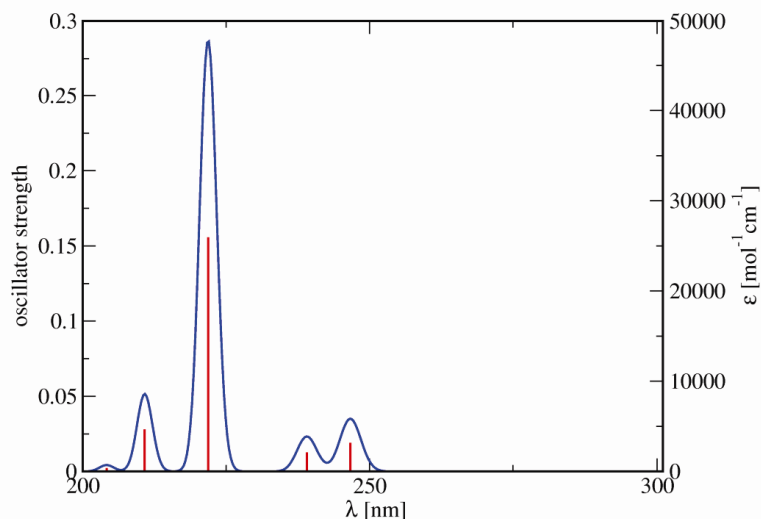


Figure S4. Shown are oscillator strengths of the transitions from ground to excited states (red lines) together with the corresponding UV/Vis spectrum (blue line) for compound **3**.

As one can see in Figure S4 the three lowest bands are at 247 nm, 240 nm and 221 nm. Especially the first excited state seems to be more blue shifted ( $\approx 50$  nm) than one would expect for the applied level of theory (for a systematic study see for instance Ref. 2). This might be due to the charge transfer nature of the underlying orbital transition. The first excited state is dominated by a HOMO-LUMO transition, which corresponds to a charge transfer from the sulfur to the aromatic ring. The second excited state is dominated by a HOMO-1 to LUMO transition and the third excited state by a HOMO to LUMO+1 transition. The involved occupied orbitals are given in Figure S3, the unoccupied orbitals in Figure S5.

[2] L. Goerigk, S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 184103/1-184103/9.

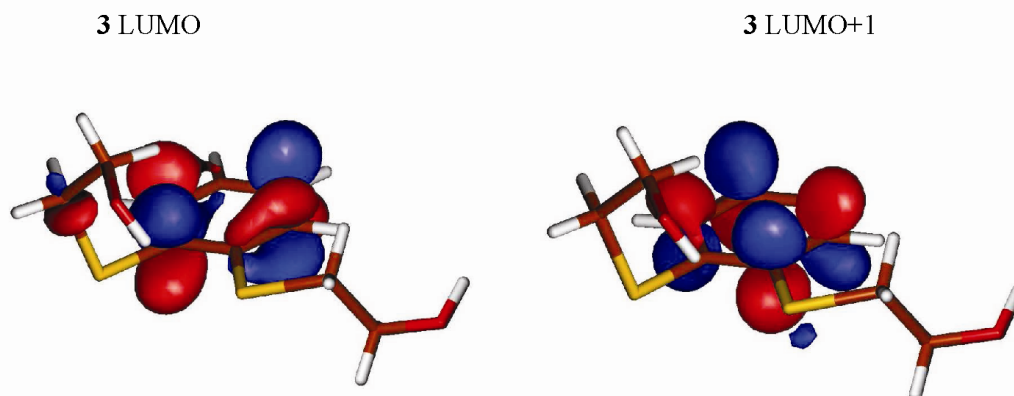
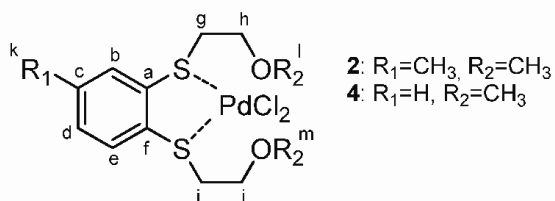


Figure S5. Shown are the LUMO and the LUMO+1 for compound **3**, calculated at the CAM-B3LYP/LANL2DZ level of theory.

## 5. NMR spectra of the complexes at low temperatures



Dichloro-[1.2-bis(2-methoxyethylthio)-4-methylbenzene]-palladium(II) [PdCl<sub>2</sub>(2)]Species occurring in higher abundance:

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -60 °C): δ=7.54 (d, <sup>3</sup>J(H,H)=8.2 Hz; 1H; CHCHCS), 7.44 (s, 1H; CCHCS), 7.36 (d, <sup>3</sup>J(H,H)=8.2 Hz; 1H; CCHCH), 3.83-3.88 (m, 2H; CH<sub>2</sub>C<sup>h</sup>H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>C<sup>i</sup>H<sub>2</sub>O), 3.54-3.60 (m, 2H; CH<sub>2</sub>C<sup>h</sup>H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>C<sup>i</sup>H<sub>2</sub>O), 3.46-3.54 (m, 2H; SC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SC<sup>h</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.23-3.27 (m, 2H; SC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SC<sup>h</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.21 (s, 3H; OC<sup>i</sup>H<sub>3</sub>), 3.21 (s, 3H; OC<sup>h</sup>H<sub>3</sub>), 2.40 ppm (s, 3H; CH<sub>3</sub>C), <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -60 °C): δ=142.6 (CHC<sup>i</sup>S), 135.2 (CHC<sup>h</sup>S), 132.3 (CH<sub>3</sub>CCH), 131.9 (CHCHCS), 129.5 (CCHCS), 131.3 (CCHCH), 69.5 (CH<sub>2</sub>C<sup>h</sup>H<sub>2</sub>O), 69.4 (CH<sub>2</sub>C<sup>i</sup>H<sub>2</sub>O), 58.4 (OC<sup>i</sup>H<sub>3</sub>), 58.4 (OC<sup>h</sup>H<sub>3</sub>), 42.7 (SC<sup>h</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 42.4 (SC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 20.6 ppm (CH<sub>3</sub>C).

Species occurring in lower abundance:

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -60 °C): δ=7.59 (d, <sup>3</sup>J(H,H)=8.2 Hz; 1H; CHCHCS), 7.48 (s, 1H; CCHCS), 7.38 (d, <sup>3</sup>J(H,H)=8.2 Hz; 1H; CCHCH), 3.77-3.82 (m, 2H; CH<sub>2</sub>C<sup>h</sup>H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>C<sup>i</sup>H<sub>2</sub>O), 3.61-3.71 (m, 4H; CH<sub>2</sub>C<sup>h</sup>H<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>C<sup>i</sup>H<sub>2</sub>O, SC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SC<sup>h</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.42-3.46 (m, 2H; , SC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, SC<sup>h</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.30 (s, 3H; OC<sup>i</sup>H<sub>3</sub>), 3.30 (s, 3H; OC<sup>h</sup>H<sub>3</sub>), 2.41 ppm (s, 3H; CH<sub>3</sub>C), <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -60 °C): δ=142.9 (CHC<sup>i</sup>S), 135.1 (CHC<sup>h</sup>S), 133.0 (CH<sub>3</sub>CCH), 132.5 (CHCHCS), 132.4 (CCHCS), 131.8 (CCHCH), 68.2 (CH<sub>2</sub>C<sup>h</sup>H<sub>2</sub>O), 68.2 (CH<sub>2</sub>C<sup>i</sup>H<sub>2</sub>O), 58.1 (OC<sup>i</sup>H<sub>3</sub>), 58.0 (OC<sup>h</sup>H<sub>3</sub>), 44.1 (SC<sup>h</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 43.7 (SC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 20.6

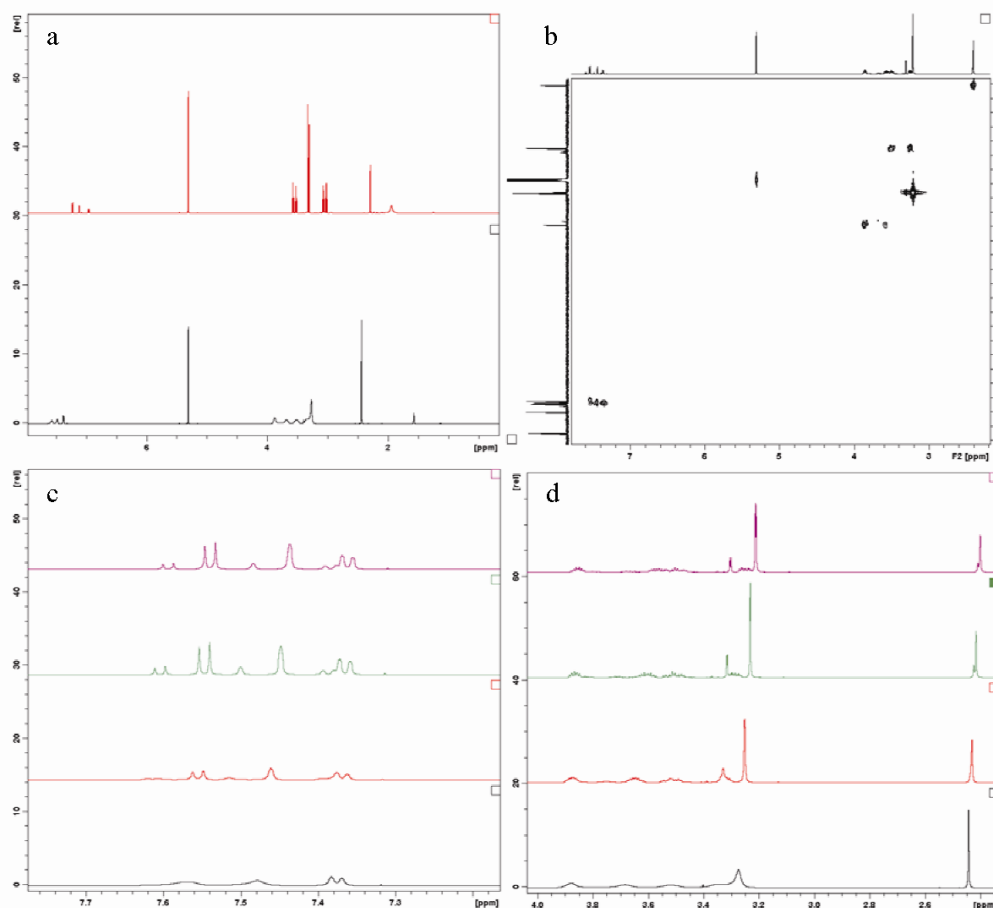


Figure S6. NMR spectra of [PdCl<sub>2</sub>(2)]: a: <sup>1</sup>H NMR spectra of 2 (red) and [PdCl<sub>2</sub>(2)] (black) at 298 K in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b: HSQC NMR spectrum of [PdCl<sub>2</sub>(2)] at 213 K in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; c and d: aromatic and aliphatic region of the <sup>1</sup>H NMR spectra of [PdCl<sub>2</sub>(2)] in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 (black), 273 (red), 243 (green) and 213 K (magenta).

*Dichloro-[1.2-bis(2-methoxyethylthio)benzene]-palladium(II)* [PdCl<sub>2</sub>(**4**)]

Species occurring in higher abundance:

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -60 °C): δ=7.67-7.70 (m, 2H; CHCHCS), 7.55-7.58 (m, 2H; CHCHCH), 3.89-3.92 (m, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.55-3.60 (m, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.50-3.54 (m, 2H; SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.30-3.33 (m, 2H; SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.20 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -60 °C): δ=135.4 (CHCS), 131.8 (CHCHCS), 131.3 (CHCHCH), 69.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 58.4 (OCH<sub>3</sub>), 42.9 ppm (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

Species occurring in lower abundance:

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -60 °C): δ=7.73-7.76 (m, 2H; CHCHCS), 7.58-7.61 (m, 2H; CHCHCH), 3.82-3.87 (m, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3.65-3.69 (m, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.46-3.50 (m, 2H; SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.29 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (150 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -60 °C): δ=135.3 (CHCS), 132.9 (CHCHCS), 131.6 (CHCHCH), 68.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 58.1 (OCH<sub>3</sub>), 44.1 ppm (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

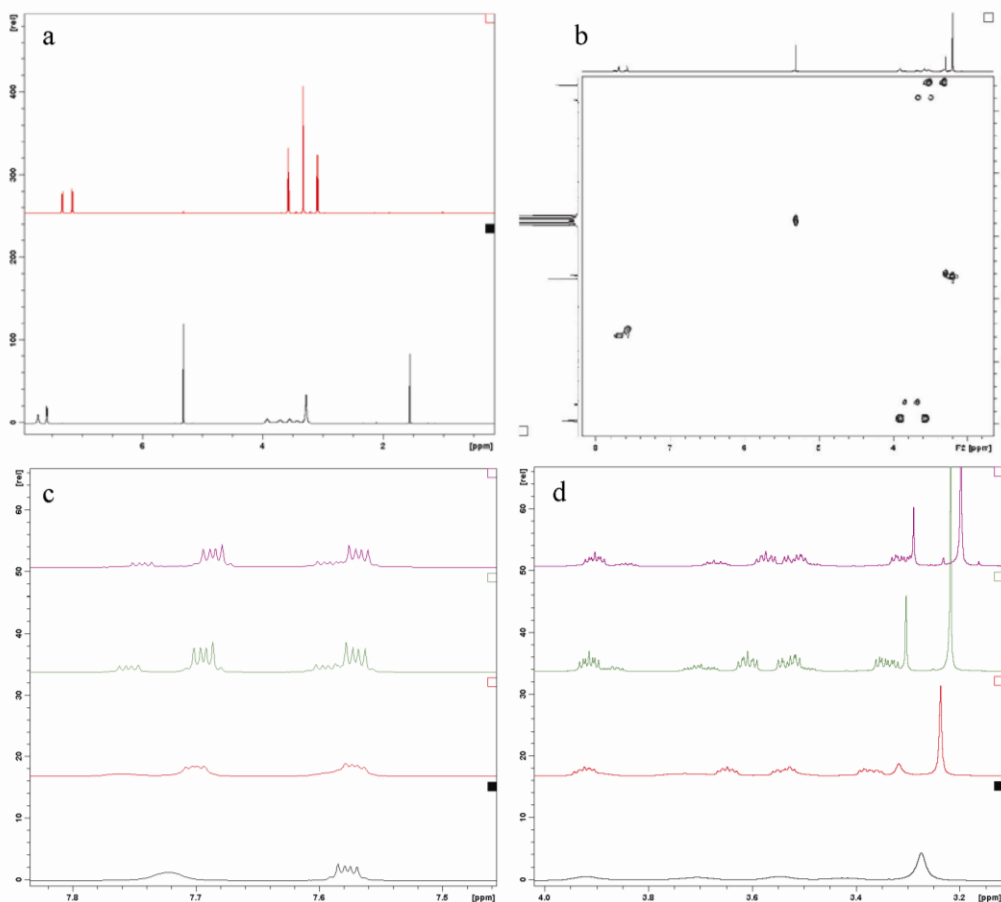
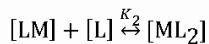
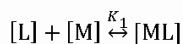


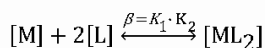
Figure S7. NMR spectra of [PdCl<sub>2</sub>(**4**)]: a: <sup>1</sup>H NMR spectra of **4** (red) and [PdCl<sub>2</sub>(**4**)] (black) at 298 K in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b: HSQC NMR spectrum of [PdCl<sub>2</sub>(**2**)] at 213 K in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (due to a reduced sweep width used in the indirect dimension during acquisition the aromatic signals are folded); c and d: aromatic and aliphatic region of the <sup>1</sup>H NMR spectra of [PdCl<sub>2</sub>(**2**)] in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 298 (black), 273 (red), 243 (green) and 213 K (magenta).

## 6. Determination of the complex stability constants

The formation of 1:1 and 1:2 complexes can be described by following reactions:



or



The stability constants  $K_1$  and  $K_2$  are given by:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[L] \cdot [M]} \text{ and } K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]}$$

The experimentally measured absorption  $A$  at a fixed wavelength by a constant optical path length  $d$  can be described using the Lambert Beer equation:

$$A = d \cdot (\varepsilon_L[L] + \varepsilon_M[M] + \varepsilon_{ML}[ML] + \varepsilon_{ML_2}[ML_2])$$

with the molar absorptivity of the ligand  $\varepsilon_L$ , metal  $\varepsilon_M$  and of the complexes  $\varepsilon_{ML}$  and  $\varepsilon_{ML_2}$ . The calculation of the unknown extinction coefficient  $\varepsilon_{ML_2}$  and of the two stability constants  $K_1$ ,  $K_2$  was done by non-linear regression analysis at three different fixed wavelengths (see Table 3) for calculation of the standard deviation and determination of the confidence interval ( $\alpha=0.05$ , 95%).

Table S3. Wavelengths  $\lambda$  chosen for the evaluation of the absorption data and determination of the complex stability constants

compound	$\lambda$ [nm]
1	247, 270, 380
2	237, 298, 386
3	237, 263, 375
4	214, 265, 377
6	215, 340, 430

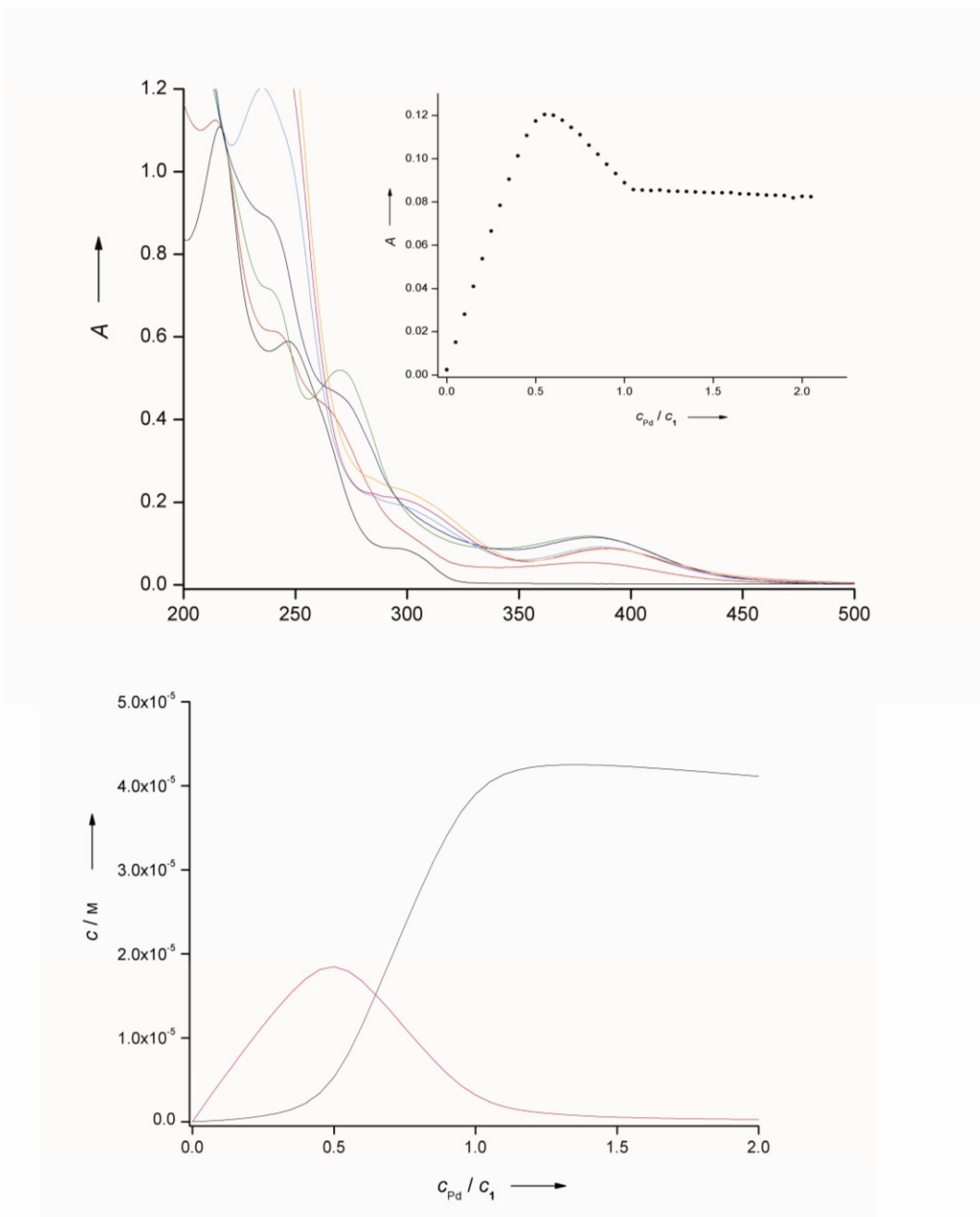


Figure S8. Top: UV/Vis absorption spectra of **1** [ $c_0(\mathbf{1}) = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ] in the presence of 0.0 (black), 0.2 (red), 0.5 (green), 0.7 (blue), 1.0 (cyan), 1.5 (magenta) and 2 equivalents (orange) of  $\text{Pd}^{\text{II}}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . Inset: Titration curve at 380 nm. Bottom: Calculated distribution of  $[\text{Pd}(\mathbf{1})_2]^{2+}$  (red) and  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{1})]$  (black) at various palladium/ligand ratios.

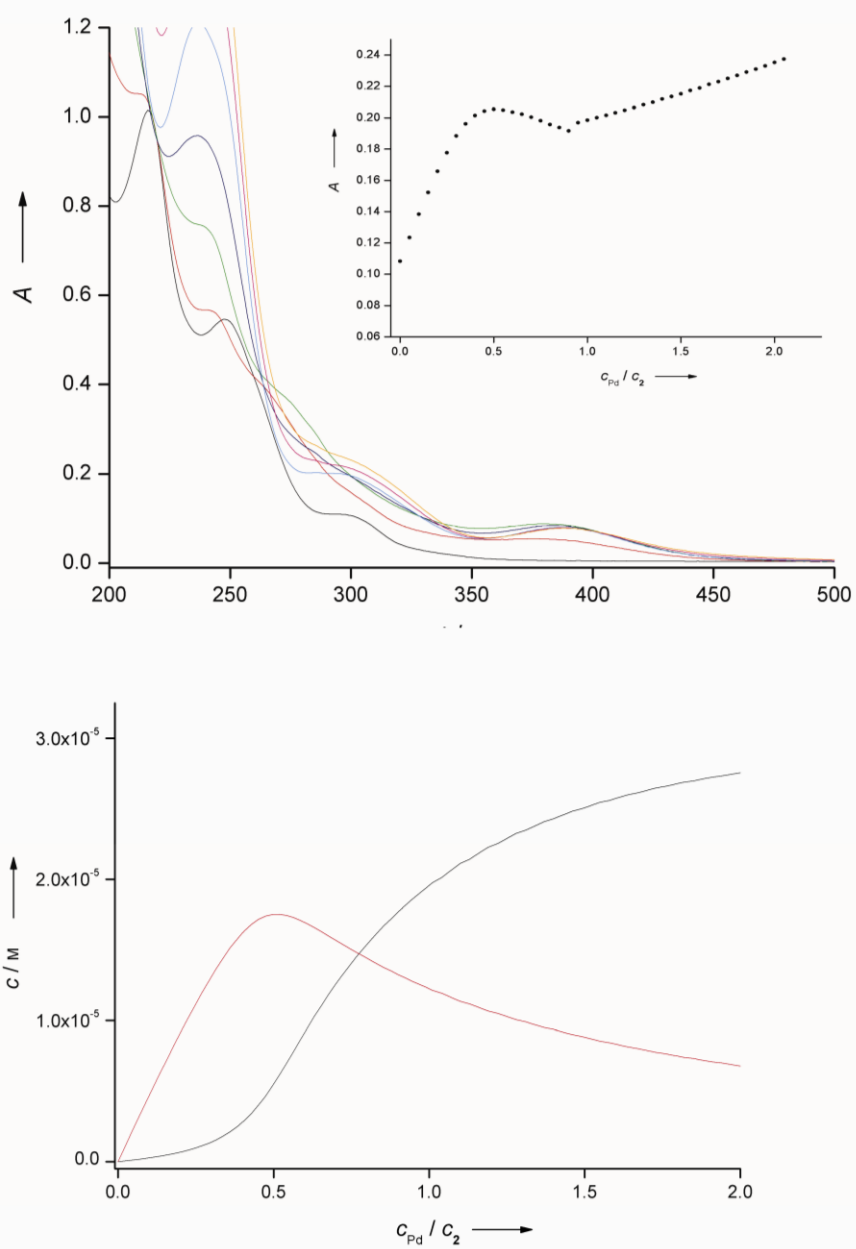


Figure S9. Top: UV/Vis absorption spectra of **2** [ $c_0(\mathbf{2}) = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ] in the presence of 0.0 (black), 0.2 (red), 0.5 (green), 0.7 (blue), 1.0 (cyan), 1.5 (magenta) and 2 equivalents (orange) of  $\text{Pd}^{\text{II}}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . Inset: Titration curve at 298 nm. Bottom: Calculated distribution of  $[\text{Pd}(\mathbf{2})_2]^{2+}$  (red) and  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{2})]$  (black) at various palladium/ligand ratios.

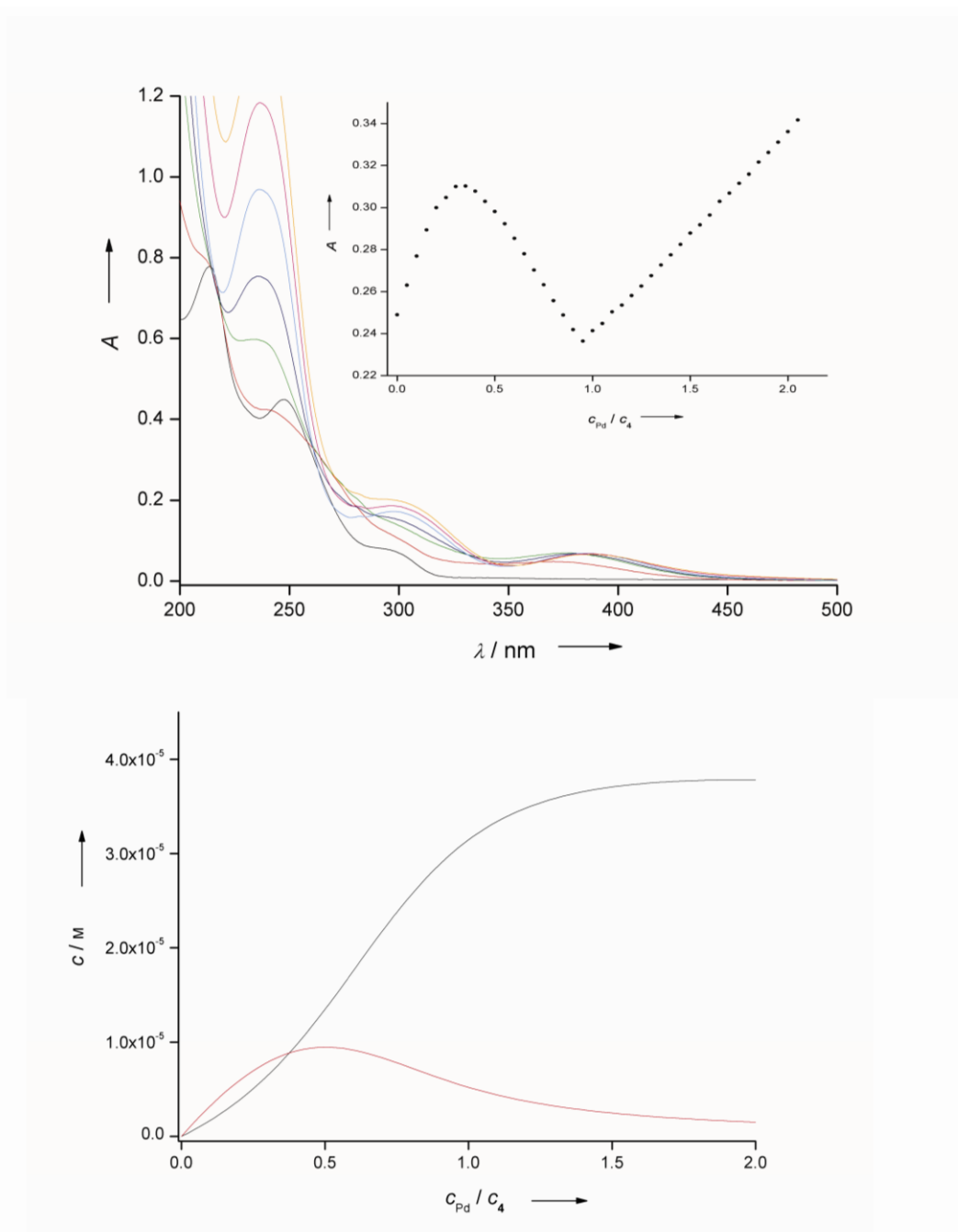


Figure S10. Top: UV/Vis absorption spectra of **4** [ $c_0(\mathbf{4}) = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ] in the presence of 0.0 (black), 0.2 (red), 0.5 (green), 0.7 (blue), 1.0 (cyan), 1.5 (magenta) and 2 equivalents (orange) of  $\text{Pd}^{\text{II}}$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . Inset: Titration curve at 265 nm. Bottom: Calculated distribution of  $[\text{Pd}(\mathbf{4})_2]^{2+}$  (red) and  $[\text{PdCl}_2(\mathbf{4})]$  (black) at various palladium/ligand ratios.

## 7. ICP OES

Table S4. Wavelengths chosen for the determination of the metals with ICP OES.

Element	$\lambda$ [nm]
Al	308.215
Ca	317.933
Ce	418.660
Cr	284.325
Cu	324.752
Fe	234.349
K	766.490
Mg	279.077
Mn	257.610
Na	588.995
Ni	227.022
Pb	405.781
Pd	340.458
Pt	265.945
Rh	343.489
Zn	206.200



## supplementary materials

## supplementary materials

*Acta Cryst.* (2012). C68, m238–m241 [doi:10.1107/S0108270112032192]

### ***rac*-1-[(2-Methoxyethyl)sulfanyl]-2-[(2-methoxyethyl)sulfinyl]benzene and its PdCl<sub>2</sub> complex**

J. Traeger, A. Kelling, U. Schilde and H.-J. Holdt

(I) *rac*-1-[(2-methoxyethyl)sulfanyl]-2-[(2-methoxyethyl)sulfinyl]benzene

#### *Crystal data*

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>

*M<sub>r</sub>* = 274.38

Monoclinic, *P*2<sub>1</sub>/*c*

*a* = 15.6089 (9) Å

*b* = 6.7055 (2) Å

*c* = 14.2492 (8) Å

$\beta$  = 111.044 (4)°

*V* = 1391.93 (12) Å<sup>3</sup>

*Z* = 4

*F*(000) = 584

*D<sub>x</sub>* = 1.309 Mg m<sup>-3</sup>

Melting point = 313–314 K

Mo *K*α radiation,  $\lambda$  = 0.71073 Å

Cell parameters from 18173 reflections

$\theta$  = 1.7–29.6°

$\mu$  = 0.38 mm<sup>-1</sup>

*T* = 210 K

Block, colourless

0.50 × 0.33 × 0.20 mm

#### *Data collection*

Stoe IPDS 2

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed X-ray tube

Plane graphite monochromator

Detector resolution: 6.67 pixels mm<sup>-1</sup>

$\omega$  scan,  $\Delta\omega$  = 1°

Absorption correction: integration

(*X-SHAPE*; Stoe & Cie, 2011)

*T<sub>min</sub>* = 0.859, *T<sub>max</sub>* = 0.984

10341 measured reflections

2444 independent reflections

2154 reflections with *I* > 2σ(*I*)

*R<sub>int</sub>* = 0.021

$\theta_{\max}$  = 25.0°,  $\theta_{\min}$  = 2.8°

*h* = -18→18

*k* = -7→7

*l* = -16→16

#### *Refinement*

Refinement on *F*<sup>2</sup>

Least-squares matrix: full

*R*[*F*<sup>2</sup> > 2σ(*F*<sup>2</sup>)] = 0.025

*wR*(*F*<sup>2</sup>) = 0.068

*S* = 1.05

2444 reflections

155 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant

direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier map

Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites

H-atom parameters constrained

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0349P)^2 + 0.3882P]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

( $\Delta/\sigma$ )<sub>max</sub> < 0.001

$\Delta\rho_{\max}$  = 0.22 e Å<sup>-3</sup>

$\Delta\rho_{\min}$  = -0.19 e Å<sup>-3</sup>

Extinction correction: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008),  $F_c^* = kFc[1 + 0.001xFc^2\lambda^3/\sin(2\theta)]^{-1/4}$

Extinction coefficient: 0.0029 (8)

## supplementary materials

### Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.68937 (9)	0.71705 (19)	0.83999 (9)	0.0272 (3)
C2	0.78244 (9)	0.7206 (2)	0.85505 (10)	0.0303 (3)
C3	0.81156 (11)	0.8366 (2)	0.79106 (12)	0.0406 (4)
H3	0.8735	0.8416	0.8000	0.049*
C4	0.74867 (12)	0.9441 (2)	0.71439 (12)	0.0433 (4)
H4	0.7688	1.0220	0.6724	0.052*
C5	0.65681 (11)	0.9374 (2)	0.69937 (11)	0.0389 (4)
H5	0.6148	1.0083	0.6467	0.047*
C6	0.62721 (10)	0.8250 (2)	0.76275 (10)	0.0327 (3)
H6	0.5651	0.8217	0.7535	0.039*
C7	0.64129 (10)	0.3427 (2)	0.87859 (10)	0.0341 (3)
H7A	0.6021	0.3404	0.8082	0.041*
H7B	0.7020	0.2975	0.8841	0.041*
C8	0.60265 (10)	0.2066 (2)	0.93804 (11)	0.0349 (3)
H8A	0.5479	0.2649	0.9439	0.042*
H8B	0.5865	0.0785	0.9047	0.042*
C9	0.64138 (12)	0.0546 (2)	1.09608 (12)	0.0454 (4)
H9A	0.5877	0.1101	1.1041	0.068*
H9B	0.6893	0.0417	1.1608	0.068*
H9C	0.6270	-0.0744	1.0651	0.068*
C10	0.93694 (10)	0.7610 (3)	1.02782 (12)	0.0414 (4)
H10A	0.9871	0.6965	1.0804	0.050*
H10B	0.9628	0.8368	0.9864	0.050*
C11	0.88897 (10)	0.9008 (2)	1.07479 (11)	0.0402 (4)
H11A	0.8403	0.9709	1.0229	0.048*
H11B	0.8620	0.8267	1.1157	0.048*
C12	0.91348 (13)	1.1842 (3)	1.17715 (14)	0.0570 (5)
H12A	0.8684	1.2570	1.1242	0.086*
H12B	0.9598	1.2744	1.2176	0.086*
H12C	0.8845	1.1204	1.2183	0.086*
O1	0.55041 (8)	0.65819 (17)	0.90010 (10)	0.0509 (3)
O2	0.67121 (7)	0.18233 (16)	1.03438 (8)	0.0408 (3)
O3	0.95426 (7)	1.03838 (18)	1.13509 (8)	0.0444 (3)
S1	0.64788 (3)	0.59443 (5)	0.92771 (3)	0.03315 (12)
S2	0.86032 (3)	0.57247 (6)	0.95139 (3)	0.04182 (13)

### Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0308 (7)	0.0237 (6)	0.0275 (6)	-0.0023 (5)	0.0108 (5)	-0.0030 (5)
C2	0.0305 (7)	0.0289 (7)	0.0298 (7)	-0.0005 (6)	0.0086 (6)	-0.0022 (5)
C3	0.0352 (8)	0.0468 (9)	0.0430 (8)	-0.0086 (7)	0.0177 (7)	-0.0021 (7)
C4	0.0556 (10)	0.0386 (9)	0.0372 (8)	-0.0107 (7)	0.0186 (7)	0.0043 (7)
C5	0.0507 (9)	0.0290 (7)	0.0310 (7)	0.0026 (7)	0.0073 (6)	0.0024 (6)
C6	0.0310 (7)	0.0308 (7)	0.0325 (7)	0.0013 (6)	0.0066 (6)	-0.0033 (6)
C7	0.0417 (8)	0.0289 (7)	0.0322 (7)	-0.0027 (6)	0.0139 (6)	-0.0040 (6)
C8	0.0382 (8)	0.0290 (7)	0.0362 (7)	-0.0043 (6)	0.0119 (6)	-0.0009 (6)

## supplementary materials

C9	0.0604 (11)	0.0363 (8)	0.0450 (9)	0.0005 (7)	0.0257 (8)	0.0091 (7)
C10	0.0272 (7)	0.0506 (9)	0.0406 (8)	0.0037 (7)	0.0052 (6)	-0.0030 (7)
C11	0.0293 (7)	0.0514 (9)	0.0386 (8)	-0.0012 (7)	0.0105 (6)	-0.0037 (7)
C12	0.0532 (11)	0.0614 (12)	0.0514 (10)	0.0058 (9)	0.0127 (8)	-0.0145 (9)
O1	0.0455 (7)	0.0418 (6)	0.0802 (9)	0.0011 (5)	0.0407 (6)	-0.0007 (6)
O2	0.0384 (6)	0.0430 (6)	0.0397 (6)	-0.0033 (5)	0.0122 (5)	0.0116 (5)
O3	0.0329 (6)	0.0525 (7)	0.0432 (6)	-0.0002 (5)	0.0082 (5)	-0.0097 (5)
S1	0.0415 (2)	0.02861 (19)	0.0348 (2)	-0.00416 (15)	0.02035 (16)	-0.00373 (14)
S2	0.0355 (2)	0.0362 (2)	0.0445 (2)	0.00653 (16)	0.00304 (16)	0.00224 (16)

*Geometric parameters (Å, °)*

C1—C6	1.3819 (19)	C8—H8B	0.9700
C1—C2	1.3905 (19)	C9—O2	1.4204 (18)
C1—S1	1.7997 (13)	C9—H9A	0.9600
C2—C3	1.393 (2)	C9—H9B	0.9600
C2—S2	1.7748 (14)	C9—H9C	0.9600
C3—C4	1.381 (2)	C10—C11	1.499 (2)
C3—H3	0.9300	C10—S2	1.8110 (16)
C4—C5	1.372 (2)	C10—H10A	0.9700
C4—H4	0.9300	C10—H10B	0.9700
C5—C6	1.377 (2)	C11—O3	1.4140 (19)
C5—H5	0.9300	C11—H11A	0.9700
C6—H6	0.9300	C11—H11B	0.9700
C7—C8	1.5102 (19)	C12—O3	1.412 (2)
C7—S1	1.8163 (14)	C12—H12A	0.9600
C7—H7A	0.9700	C12—H12B	0.9600
C7—H7B	0.9700	C12—H12C	0.9600
C8—O2	1.4146 (18)	O1—S1	1.4907 (12)
C8—H8A	0.9700		
C6—C1—C2	120.65 (12)	O2—C9—H9A	109.5
C6—C1—S1	117.88 (10)	O2—C9—H9B	109.5
C2—C1—S1	121.14 (10)	H9A—C9—H9B	109.5
C1—C2—C3	118.48 (13)	O2—C9—H9C	109.5
C1—C2—S2	119.82 (10)	H9A—C9—H9C	109.5
C3—C2—S2	121.66 (11)	H9B—C9—H9C	109.5
C4—C3—C2	120.20 (14)	C11—C10—S2	112.15 (11)
C4—C3—H3	119.9	C11—C10—H10A	109.2
C2—C3—H3	119.9	S2—C10—H10A	109.2
C5—C4—C3	120.83 (14)	C11—C10—H10B	109.2
C5—C4—H4	119.6	S2—C10—H10B	109.2
C3—C4—H4	119.6	H10A—C10—H10B	107.9
C4—C5—C6	119.57 (14)	O3—C11—C10	108.22 (12)
C4—C5—H5	120.2	O3—C11—H11A	110.1
C6—C5—H5	120.2	C10—C11—H11A	110.1
C5—C6—C1	120.26 (14)	O3—C11—H11B	110.1
C5—C6—H6	119.9	C10—C11—H11B	110.1
C1—C6—H6	119.9	H11A—C11—H11B	108.4
C8—C7—S1	108.91 (10)	O3—C12—H12A	109.5

## supplementary materials

C8—C7—H7A	109.9	O3—C12—H12B	109.5
S1—C7—H7A	109.9	H12A—C12—H12B	109.5
C8—C7—H7B	109.9	O3—C12—H12C	109.5
S1—C7—H7B	109.9	H12A—C12—H12C	109.5
H7A—C7—H7B	108.3	H12B—C12—H12C	109.5
O2—C8—C7	107.37 (11)	C8—O2—C9	111.60 (12)
O2—C8—H8A	110.2	C12—O3—C11	111.92 (13)
C7—C8—H8A	110.2	O1—S1—C1	105.86 (7)
O2—C8—H8B	110.2	O1—S1—C7	104.70 (7)
C7—C8—H8B	110.2	C1—S1—C7	98.15 (6)
H8A—C8—H8B	108.5	C2—S2—C10	101.27 (7)
C6—C1—C2—C3	0.5 (2)	S2—C10—C11—O3	178.29 (10)
S1—C1—C2—C3	-172.81 (11)	C7—C8—O2—C9	-179.56 (12)
C6—C1—C2—S2	-177.34 (10)	C10—C11—O3—C12	176.14 (14)
S1—C1—C2—S2	9.33 (16)	C6—C1—S1—O1	-5.52 (12)
C1—C2—C3—C4	-0.3 (2)	C2—C1—S1—O1	167.98 (11)
S2—C2—C3—C4	177.49 (12)	C6—C1—S1—C7	102.36 (11)
C2—C3—C4—C5	-0.6 (2)	C2—C1—S1—C7	-84.13 (12)
C3—C4—C5—C6	1.2 (2)	C8—C7—S1—O1	-68.44 (11)
C4—C5—C6—C1	-1.0 (2)	C8—C7—S1—C1	-177.28 (10)
C2—C1—C6—C5	0.2 (2)	C1—C2—S2—C10	-120.77 (12)
S1—C1—C6—C5	173.71 (11)	C3—C2—S2—C10	61.45 (13)
S1—C7—C8—O2	-71.79 (13)	C11—C10—S2—C2	64.48 (13)

(II) *rac*-dichlorido{1-[(2-methoxyethyl)sulfanyl]-2-[(2-methoxyethyl)sulfinyl]benzene- $\kappa^2$ S,S'}palladium(II)*Crystal data*[PdCl<sub>2</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub>)] $M_r = 451.68$ Monoclinic,  $P2_1/n$  $a = 10.6595$  (5) Å $b = 12.9818$  (7) Å $c = 12.2828$  (8) Å $\beta = 96.416$  (4)° $V = 1689.04$  (15) Å<sup>3</sup> $Z = 4$  $F(000) = 904$  $D_x = 1.776$  Mg m<sup>-3</sup>

Melting point = 455–456 K

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 10870 reflections

 $\theta = 1.6$ – $29.7^\circ$  $\mu = 1.66$  mm<sup>-1</sup> $T = 210$  K

Block, yellow

 $0.20 \times 0.13 \times 0.10$  mm*Data collection*

Stoe IPDS 2

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed X-ray tube

Plane graphite monochromator

Detector resolution: 6.67 pixels mm<sup>-1</sup> $\omega$  scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ 

Absorption correction: integration

(X-SHAPE; Stoe &amp; Cie, 2011)

 $T_{\min} = 0.820$ ,  $T_{\max} = 0.897$ 

10614 measured reflections

2973 independent reflections

2571 reflections with  $I > 2\sigma(I)$  $R_{\text{int}} = 0.025$  $\theta_{\max} = 25.0^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 2.3^\circ$  $h = -12 \rightarrow 12$  $k = -15 \rightarrow 15$  $l = -14 \rightarrow 14$

## supplementary materials

## Refinement

Refinement on  $F^2$ 

Least-squares matrix: full

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.021$  $wR(F^2) = 0.054$  $S = 1.01$ 

2973 reflections

213 parameters

3 restraints

Primary atom site location: structure-invariant  
direct methodsSecondary atom site location: difference Fourier  
mapHydrogen site location: inferred from  
neighbouring sites

H-atom parameters constrained

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0375P)^2]$ where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.002$  $\Delta\rho_{\max} = 0.63 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\min} = -0.39 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ Extinction correction: *SHELXL97* (Sheldrick,  
2008),  $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ 

Extinction coefficient: 0.0052 (3)

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
C1	0.6020 (2)	0.65338 (19)	0.7083 (2)	0.0339 (5)	
C2	0.6188 (2)	0.70384 (18)	0.8082 (2)	0.0349 (6)	
C3	0.7396 (3)	0.7301 (2)	0.8545 (3)	0.0485 (7)	
H3	0.7517	0.7630	0.9221	0.058*	
C4	0.8409 (3)	0.7066 (3)	0.7988 (3)	0.0605 (9)	
H4	0.9222	0.7229	0.8297	0.073*	
C5	0.8234 (3)	0.6593 (3)	0.6983 (3)	0.0626 (10)	
H5	0.8929	0.6461	0.6609	0.075*	
C6	0.7036 (3)	0.6309 (2)	0.6514 (3)	0.0484 (7)	
H6	0.6921	0.5977	0.5839	0.058*	
C7	0.4431 (3)	0.48078 (19)	0.6701 (2)	0.0411 (6)	
H7A	0.3587	0.4568	0.6448	0.049*	0.51
H7B	0.5003	0.4499	0.6233	0.049*	0.51
H7C	0.5199	0.4508	0.6484	0.049*	0.49
H7D	0.3724	0.4526	0.6229	0.049*	0.49
C10	0.4874 (3)	0.8756 (2)	0.8654 (2)	0.0484 (7)	
H10A	0.4121	0.9025	0.8930	0.058*	
H10B	0.5597	0.9024	0.9117	0.058*	
C11	0.4920 (4)	0.9150 (2)	0.7532 (3)	0.0598 (9)	
H11A	0.4950	0.9897	0.7545	0.072*	
H11B	0.5677	0.8901	0.7248	0.072*	
C12	0.3852 (9)	0.9213 (4)	0.5798 (4)	0.157 (3)	
H12A	0.3922	0.9950	0.5820	0.235*	
H12B	0.3070	0.9021	0.5382	0.235*	
H12C	0.4544	0.8929	0.5460	0.235*	
C11	0.15133 (6)	0.63419 (6)	0.63733 (5)	0.04489 (17)	
C12	0.19145 (7)	0.74338 (5)	0.88979 (5)	0.04498 (17)	
O1	0.43262 (19)	0.63931 (17)	0.53435 (14)	0.0466 (5)	
O3	0.3879 (3)	0.88304 (18)	0.6868 (2)	0.0899 (10)	
Pd1	0.318552 (16)	0.685109 (12)	0.761851 (14)	0.02647 (8)	
S1	0.44711 (6)	0.61825 (4)	0.65221 (4)	0.03019 (14)	
S2	0.48669 (6)	0.73508 (5)	0.87884 (5)	0.03579 (15)	
C8	0.4772 (10)	0.4422 (12)	0.7840 (8)	0.050 (3)	0.504 (7)
H8A	0.4377	0.4838	0.8362	0.060*	0.504 (7)

## supplementary materials

H8B	0.4509	0.3712	0.7906	0.060*	0.504 (7)
O2	0.6097 (5)	0.4506 (4)	0.8020 (4)	0.0500 (15)	0.504 (7)
C9	0.648 (2)	0.4126 (10)	0.9068 (13)	0.066 (4)	0.504 (7)
H9A	0.6259	0.3412	0.9104	0.099*	0.504 (7)
H9B	0.6077	0.4509	0.9598	0.099*	0.504 (7)
H9C	0.7383	0.4198	0.9222	0.099*	0.504 (7)
C81	0.4313 (13)	0.4511 (11)	0.7870 (9)	0.054 (3)	0.496 (7)
H81A	0.3495	0.4743	0.8045	0.065*	0.496 (7)
H81B	0.4313	0.3765	0.7910	0.065*	0.496 (7)
O21	0.5236 (5)	0.4879 (3)	0.8698 (3)	0.0533 (17)	0.496 (7)
C91	0.6399 (16)	0.4369 (13)	0.8777 (17)	0.084 (6)	0.496 (7)
H91A	0.6695	0.4340	0.8068	0.127*	0.496 (7)
H91B	0.6301	0.3683	0.9045	0.127*	0.496 (7)
H91C	0.7001	0.4736	0.9274	0.127*	0.496 (7)

*Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0216 (12)	0.0386 (12)	0.0413 (13)	0.0020 (10)	0.0020 (10)	0.0108 (11)
C2	0.0256 (13)	0.0313 (12)	0.0462 (14)	0.0001 (10)	-0.0028 (11)	0.0068 (10)
C3	0.0285 (15)	0.0435 (15)	0.0695 (19)	-0.0039 (12)	-0.0126 (14)	0.0106 (14)
C4	0.0289 (16)	0.0553 (18)	0.093 (3)	-0.0060 (13)	-0.0107 (16)	0.0303 (18)
C5	0.0291 (16)	0.069 (2)	0.093 (3)	0.0121 (15)	0.0214 (16)	0.042 (2)
C6	0.0353 (16)	0.0575 (17)	0.0546 (17)	0.0114 (13)	0.0146 (13)	0.0172 (14)
C7	0.0462 (16)	0.0316 (12)	0.0454 (14)	0.0030 (12)	0.0046 (12)	-0.0106 (11)
C10	0.0514 (18)	0.0342 (13)	0.0563 (17)	0.0004 (12)	-0.0093 (14)	-0.0150 (12)
C11	0.075 (2)	0.0315 (14)	0.073 (2)	-0.0070 (14)	0.0108 (18)	-0.0040 (14)
C12	0.323 (10)	0.065 (3)	0.068 (3)	-0.026 (4)	-0.042 (4)	0.023 (2)
Cl1	0.0272 (3)	0.0601 (4)	0.0454 (4)	-0.0093 (3)	-0.0046 (3)	-0.0006 (3)
Cl2	0.0402 (4)	0.0531 (4)	0.0433 (4)	0.0162 (3)	0.0118 (3)	-0.0015 (3)
O1	0.0422 (11)	0.0699 (13)	0.0279 (9)	0.0104 (10)	0.0047 (8)	0.0031 (8)
O3	0.146 (3)	0.0509 (13)	0.0625 (15)	-0.0321 (15)	-0.0319 (17)	0.0170 (12)
Pd1	0.02235 (11)	0.02810 (11)	0.02865 (11)	0.00241 (7)	0.00151 (7)	-0.00010 (7)
S1	0.0271 (3)	0.0360 (3)	0.0272 (3)	0.0034 (2)	0.0020 (2)	-0.0014 (2)
S2	0.0344 (3)	0.0376 (3)	0.0335 (3)	0.0012 (3)	-0.0047 (3)	-0.0052 (2)
C8	0.073 (9)	0.029 (4)	0.043 (4)	0.022 (6)	-0.014 (4)	0.001 (3)
O2	0.059 (3)	0.049 (3)	0.040 (3)	0.003 (2)	-0.002 (2)	0.020 (2)
C9	0.105 (8)	0.042 (7)	0.049 (5)	0.008 (6)	-0.004 (4)	0.003 (5)
C81	0.066 (8)	0.025 (5)	0.067 (6)	0.008 (6)	-0.018 (5)	0.002 (3)
O21	0.077 (4)	0.036 (2)	0.044 (3)	0.002 (2)	-0.006 (2)	-0.0043 (17)
C91	0.075 (8)	0.040 (7)	0.14 (2)	0.009 (5)	0.004 (11)	0.016 (9)

*Geometric parameters ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )*

C1—C6	1.384 (4)	C11—H11B	0.9700
C1—C2	1.384 (4)	C12—O3	1.402 (5)
C1—S1	1.777 (2)	C12—H12A	0.9600
C2—C3	1.391 (4)	C12—H12B	0.9600
C2—S2	1.781 (3)	C12—H12C	0.9600

## supplementary materials

C3—C4	1.375 (5)	C11—Pd1	2.3117 (6)
C3—H3	0.9300	C12—Pd1	2.3137 (7)
C4—C5	1.373 (6)	O1—S1	1.4644 (18)
C4—H4	0.9300	Pd1—S1	2.2040 (6)
C5—C6	1.391 (5)	Pd1—S2	2.2632 (6)
C5—H5	0.9300	C8—O2	1.409 (11)
C6—H6	0.9300	C8—H8A	0.9700
C7—C8	1.492 (10)	C8—H8B	0.9700
C7—C81	1.505 (11)	O2—C9	1.397 (12)
C7—S1	1.799 (3)	C9—H9A	0.9600
C7—H7A	0.9700	C9—H9B	0.9600
C7—H7B	0.9700	C9—H9C	0.9600
C7—H7C	0.9700	C81—O21	1.416 (13)
C7—H7D	0.9700	C81—H81A	0.9700
C10—C11	1.476 (4)	C81—H81B	0.9700
C10—S2	1.832 (3)	O21—C91	1.400 (15)
C10—H10A	0.9700	C91—H91A	0.9600
C10—H10B	0.9700	C91—H91B	0.9600
C11—O3	1.367 (4)	C91—H91C	0.9600
C11—H11A	0.9700		
C6—C1—C2	121.1 (2)	C10—C11—H11A	109.7
C6—C1—S1	119.7 (2)	O3—C11—H11B	109.7
C2—C1—S1	119.17 (19)	C10—C11—H11B	109.7
C1—C2—C3	120.0 (3)	H11A—C11—H11B	108.2
C1—C2—S2	120.59 (19)	O3—C12—H12A	109.5
C3—C2—S2	119.4 (2)	O3—C12—H12B	109.5
C4—C3—C2	119.0 (3)	H12A—C12—H12B	109.5
C4—C3—H3	120.5	O3—C12—H12C	109.5
C2—C3—H3	120.5	H12A—C12—H12C	109.5
C5—C4—C3	120.7 (3)	H12B—C12—H12C	109.5
C5—C4—H4	119.6	C11—O3—C12	112.5 (4)
C3—C4—H4	119.6	S1—Pd1—S2	89.91 (2)
C4—C5—C6	121.2 (3)	S1—Pd1—C11	88.24 (2)
C4—C5—H5	119.4	S2—Pd1—C11	177.96 (3)
C6—C5—H5	119.4	S1—Pd1—C12	174.30 (2)
C1—C6—C5	117.9 (3)	S2—Pd1—C12	87.55 (3)
C1—C6—H6	121.0	C11—Pd1—C12	94.37 (3)
C5—C6—H6	121.0	O1—S1—C1	109.05 (12)
C8—C7—C81	19.5 (7)	O1—S1—C7	107.73 (12)
C8—C7—S1	116.2 (6)	C1—S1—C7	103.94 (13)
C81—C7—S1	112.1 (6)	O1—S1—Pd1	121.76 (8)
C8—C7—H7A	108.2	C1—S1—Pd1	106.04 (9)
C81—C7—H7A	92.9	C7—S1—Pd1	106.93 (10)
S1—C7—H7A	108.2	C2—S2—C10	99.88 (14)
C8—C7—H7B	108.2	C2—S2—Pd1	103.79 (9)
C81—C7—H7B	125.7	C10—S2—Pd1	103.85 (9)
S1—C7—H7B	108.2	O2—C8—C7	104.8 (8)
H7A—C7—H7B	107.4	O2—C8—H8A	110.8

## supplementary materials

C8—C7—H7C	89.9	C7—C8—H8A	110.8
C81—C7—H7C	108.8	O2—C8—H8B	110.8
S1—C7—H7C	109.4	C7—C8—H8B	110.8
H7A—C7—H7C	124.3	H8A—C8—H8B	108.9
H7B—C7—H7C	20.9	C9—O2—C8	107.8 (11)
C8—C7—H7D	121.7	O21—C81—C7	118.2 (10)
C81—C7—H7D	109.4	O21—C81—H81A	107.7
S1—C7—H7D	109.2	C7—C81—H81A	107.7
H7A—C7—H7D	19.2	O21—C81—H81B	107.7
H7B—C7—H7D	89.3	C7—C81—H81B	107.7
H7C—C7—H7D	107.9	H81A—C81—H81B	107.1
C11—C10—S2	115.5 (2)	C91—O21—C81	115.4 (11)
C11—C10—H10A	108.4	O21—C91—H91A	109.5
S2—C10—H10A	108.4	O21—C91—H91B	109.5
C11—C10—H10B	108.4	H91A—C91—H91B	109.5
S2—C10—H10B	108.4	O21—C91—H91C	109.5
H10A—C10—H10B	107.5	H91A—C91—H91C	109.5
O3—C11—C10	110.0 (3)	H91B—C91—H91C	109.5
O3—C11—H11A	109.7		
C6—C1—C2—C3	-1.9 (4)	C11—Pd1—S1—O1	47.62 (11)
S1—C1—C2—C3	178.68 (19)	C12—Pd1—S1—O1	164.9 (3)
C6—C1—C2—S2	178.4 (2)	S2—Pd1—S1—C1	-6.23 (8)
S1—C1—C2—S2	-1.0 (3)	C11—Pd1—S1—C1	172.90 (9)
C1—C2—C3—C4	1.0 (4)	C12—Pd1—S1—C1	-69.8 (3)
S2—C2—C3—C4	-179.4 (2)	S2—Pd1—S1—C7	104.23 (10)
C2—C3—C4—C5	1.0 (4)	C11—Pd1—S1—C7	-76.64 (10)
C3—C4—C5—C6	-2.1 (5)	C12—Pd1—S1—C7	40.6 (3)
C2—C1—C6—C5	0.8 (4)	C1—C2—S2—C10	-111.1 (2)
S1—C1—C6—C5	-179.8 (2)	C3—C2—S2—C10	69.2 (2)
C4—C5—C6—C1	1.2 (4)	C1—C2—S2—Pd1	-4.1 (2)
S2—C10—C11—O3	61.3 (4)	C3—C2—S2—Pd1	176.26 (19)
C10—C11—O3—C12	177.9 (4)	C11—C10—S2—C2	50.9 (3)
C6—C1—S1—O1	-41.0 (2)	C11—C10—S2—Pd1	-56.0 (3)
C2—C1—S1—O1	138.4 (2)	S1—Pd1—S2—C2	5.75 (8)
C6—C1—S1—C7	73.7 (2)	C11—Pd1—S2—C2	-19.4 (7)
C2—C1—S1—C7	-106.9 (2)	C12—Pd1—S2—C2	-179.36 (8)
C6—C1—S1—Pd1	-173.74 (19)	S1—Pd1—S2—C10	109.79 (11)
C2—C1—S1—Pd1	5.7 (2)	C11—Pd1—S2—C10	84.6 (7)
C8—C7—S1—O1	170.4 (5)	C12—Pd1—S2—C10	-75.32 (11)
C81—C7—S1—O1	-168.7 (6)	C81—C7—C8—O2	-159 (4)
C8—C7—S1—C1	54.8 (5)	S1—C7—C8—O2	-76.2 (10)
C81—C7—S1—C1	75.7 (6)	C7—C8—O2—C9	-178.3 (9)
C8—C7—S1—Pd1	-57.1 (5)	C8—C7—C81—O21	50 (3)
C81—C7—S1—Pd1	-36.2 (6)	S1—C7—C81—O21	-56.6 (11)
S2—Pd1—S1—O1	-131.51 (11)	C7—C81—O21—C91	-76.7 (14)



### A3 Zusätzliche Methoden zu Kapitel 2.4

Die rasterelektronenmikroskopischen Messungen wurden von Gregor Neusser an der Universität Potsdam am Institut für Erd- und Umweltwissenschaften und an der Universität Ulm am Institut für Analytische und Bioanalytische Chemie durchgeführt.

Die Vermessung des Kieselgels und von **SG-9** erfolgte am S-4800 mit cold field emitter von Hitachi bei 20 kV und 10 nA. Vor dem Messen wurden diese Proben mit Kohlenstoff bedampft um ein Aufladen zu verhindern. Die XAD 2- und **XAD2-10**-Partikel wurden einzeln auf einen mit Leitsilber bestrichenen Halter aufgebracht. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Partikel bis zur Hälfte in den Leitsilberlack eintauchen um Aufladungen aufgrund der sphärischen Körpergeometrie vorzubeugen. Danach wurden die Proben für 30 s in einem BAL-Tec SCD005 Sputter Coater mit Platin beschichtet. SE - Bilder wurden an einem Quanta 3D FEG von FEI bei 20 kV und 0,11 nA sowie an einem Helios Nanolab 600 von FEI bei 5 kV und 21 pA aufgenommen. Das Quanta 3D FEG ist weiterhin mit einem SDD Apollo XV EDX Detektor von EDAX ausgerüstet. Die EDX Messungen wurden an diesem Gerät bei 5 kV und 7-11 nA durchgeführt. Die Spektren der Einzelmessungen wurden 50 lsec aufgenommen, für das Mapping wurde eine Verweilzeit von 200 µs pro Pixel gewählt.

**SG-9** und **XAD2-10** wurden jeweils stellvertretend für die Kieselgel- bzw. XAD 2-haltigen SIRs untersucht. In den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen ist gut erkennbar, wie die Kieselgelteilchen von der Oligomerenmischung umhüllt werden. Während die unbeladenen Kieselgelteilchen relativ schroffe Kanten aufweisen (Abb. A3.1), sind die Kanten von **SG-9** deutlich abgerundeter (Abb. A3.2). Darüber hinaus ist die Oberfläche des imprägnierten Teilchens mit „Falten“ und sternförmigen Wölbungen bedeckt (rote Pfeile in Abb. A3.2). Die Oberfläche des reinen XAD 2 weist Poren auf, die im Inneren eine große Oberfläche besitzen (Abb. A3.4). Gut erkennbar sind die großen Poren mit einem Durchmesser von mehreren Zehner nm. Für eine Visualisierung kleinerer Poren war das Auflösungsvermögen nicht ausreichend. Bei den REM-Aufnahmen vom **XAD2-10** ist kein Unterschied zum unbeladenen XAD 2 erkennbar. Die Oberfläche scheint unverändert (Abb. A3.3) und die großen Poren sind weiterhin vorhanden (Abb. A3.5). Die EDX-Messungen (Abb. A3.6) zeigen allerdings, dass die Oberfläche im Gegensatz zum reinen XAD 2 gleichmäßig mit Schwefel belegt ist.

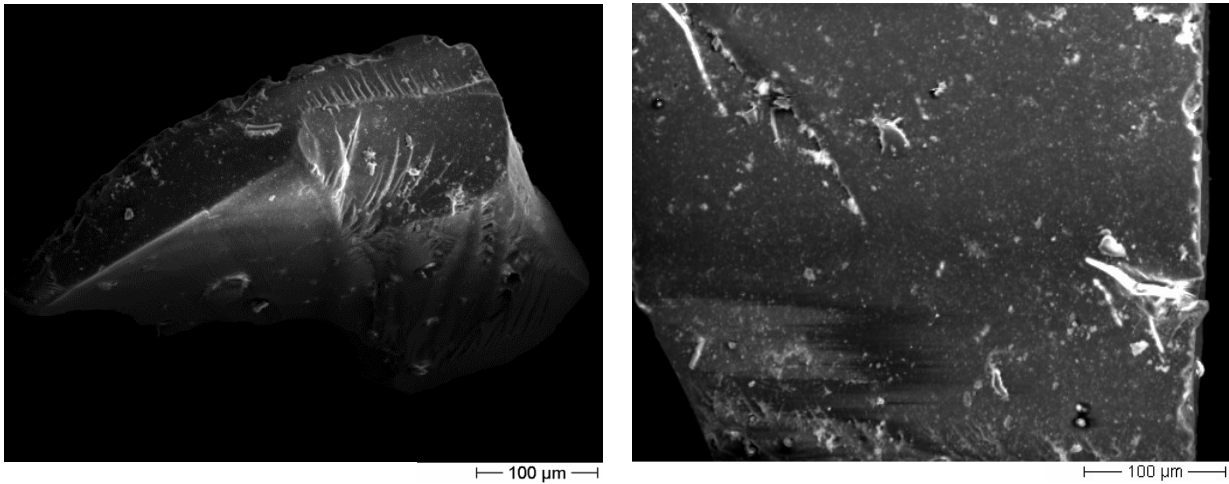


Abb. A3.1. REM-Aufnahmen der Oberfläche des unbeladenen Kieselgels.

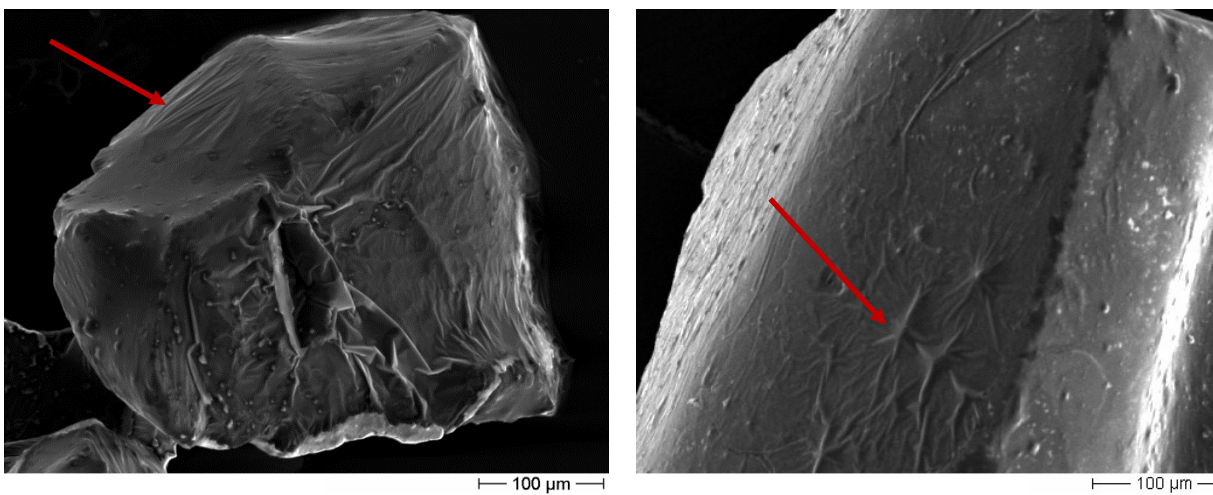


Abb. A3.2. REM-Aufnahmen der Oberfläche von **SG-9**. Die Pfeile zeigen Stellen, an denen die Imprägnierung besonders sichtbar wird.

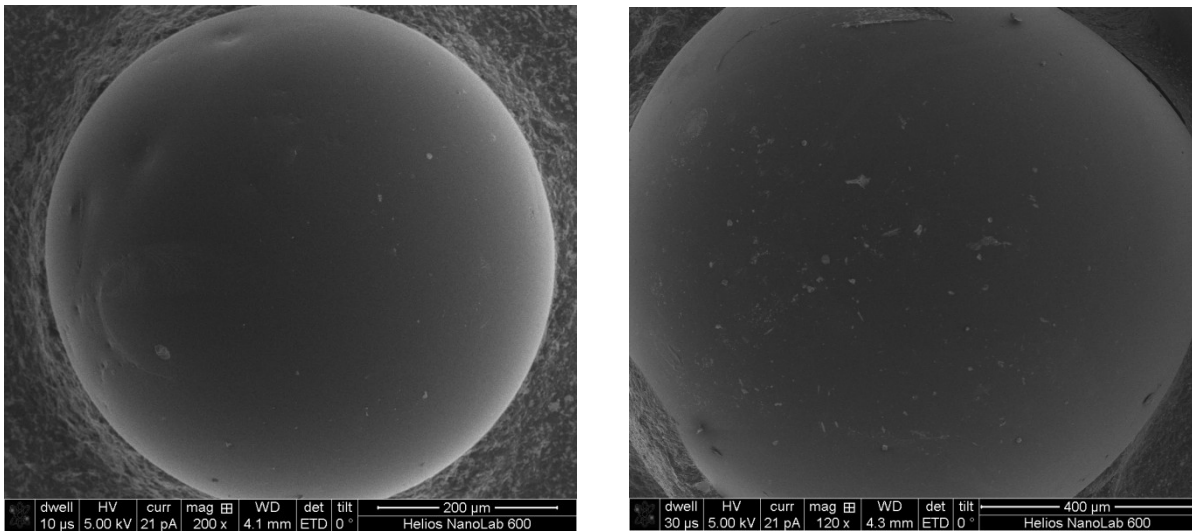


Abb. A3.3. REM-Aufnahmen eines Partikels des unbelasteten XAD 2 (links) und eines Partikels **XAD2-10** (rechts).

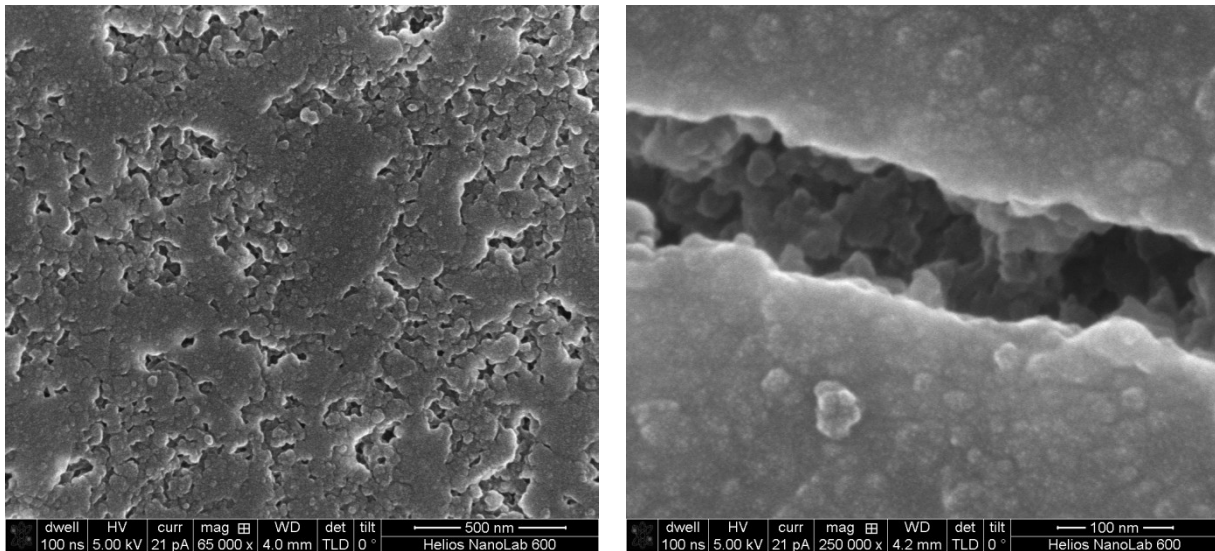


Abb. A3.4. REM-Aufnahmen der Oberfläche des unbelasteten XAD 2.

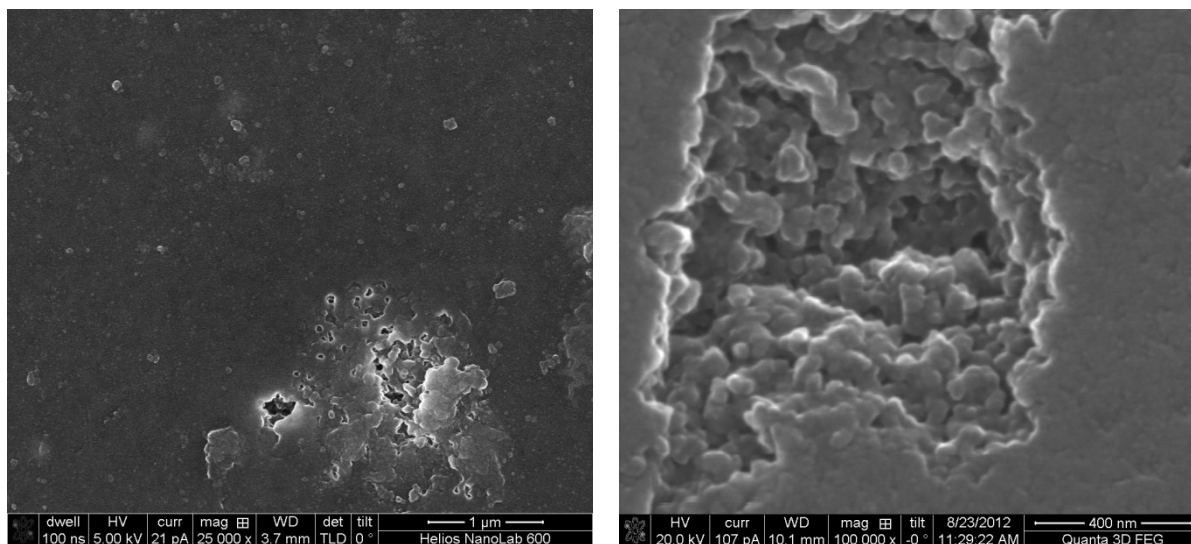


Abb. A3.5. REM-Aufnahmen der Oberfläche von XAD2-10.

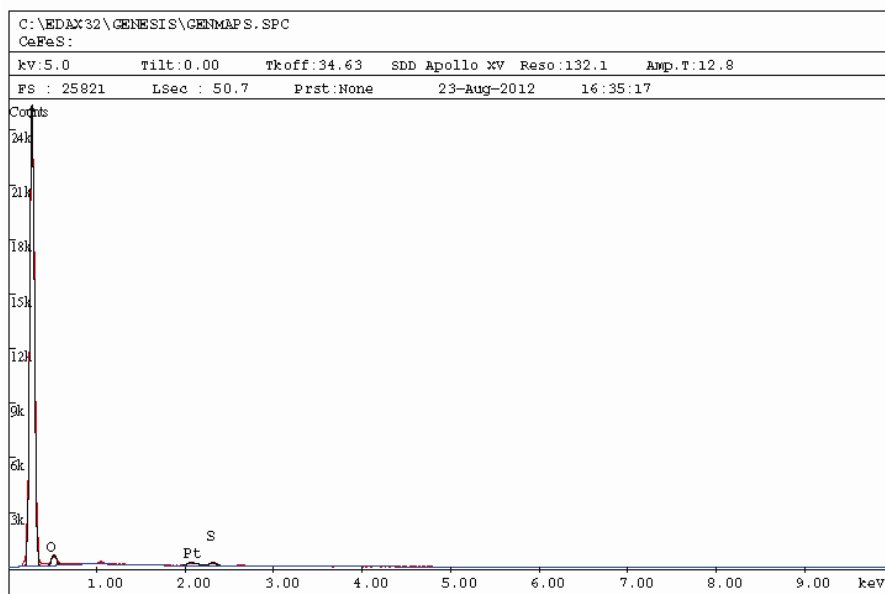
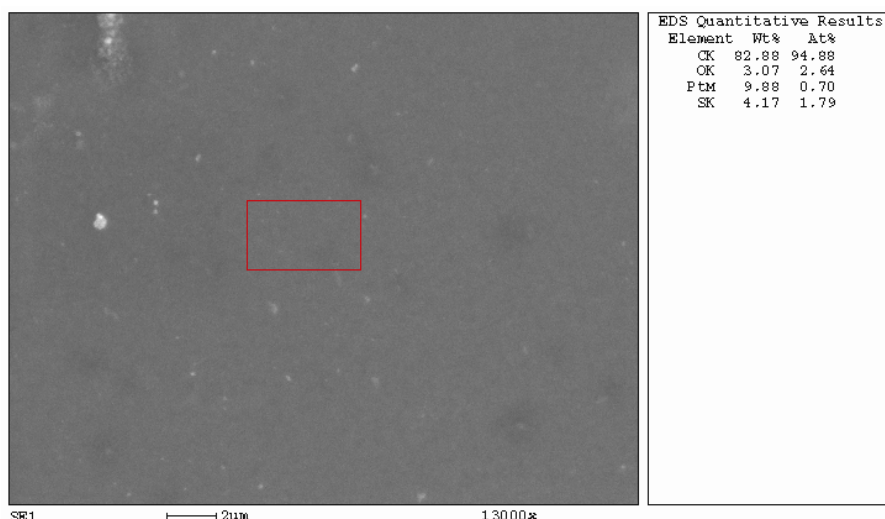


Abb. A3.6. EDX-Aufnahme von XAD2-10.

#### A4 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen am ICP OES

Für die Extraktionsexperimente wurden die Metallgehalte der Lösungen an einem Optima 5300 DV ICP OES von Perkin Elmer, das allerdings bereits die optische Detektionseinheit des Nachfolgemodells 7300 besitzt, ermittelt. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden im wässrigen Medium mit Hilfe der Kalibriermethode ermittelt.

Tabelle A4.1. Die Wellenlängen, bei denen die Metallgehalte der Lösungen am ICP OES bestimmt wurden, sowie die ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (Mira Mist-Zerstäuber und Zyklon-Kammer;  $N_c = 10$ ,  $k = 3$ ).

Element	$\lambda$ [nm]	$x_{NG}$ [mg L <sup>-1</sup> ]	$x_{BG}$ [mg L <sup>-1</sup> ]
Al	308,215	0,02	0,07
Ca	317,933	0,002	0,005
Ce	418,660	0,03	0,11
Cr	284,325	0,03	0,10
Cu	324,349	0,01	0,05
Fe	234,349	0,02	0,06
K	766,490	0,008	0,028
Mg	279,077	0,003	0,011
Mn	257,610	0,001	0,004
Na	588,995	0,03	0,12
Ni	227,022	0,003	0,01
Pb	405,781	0,05	0,17
Pd	340,458	0,02	0,06
Pt	265,945	0,02	0,06
Rh	343,489	0,02	0,08
Zn	206,200	0,002	0,006

## B Titelbild und grafische Zusammenfassungen

[14]

Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 2325–2468

D 3715

**14/2012**  
2nd May Issue

D 3715

**14/2012**  
2nd May Issue

A Journal of

ChemPubSoc  
Europe

**Cover Picture**

Hans-Jürgen Holdt et al.  
Complexation of Palladium(II) with Unsaturated Dithioethers

[www.eurjic.org](http://www.eurjic.org)

EJICFK (14) 2325–2468 (2012) · ISSN 1434-1948 · No. 14/2012

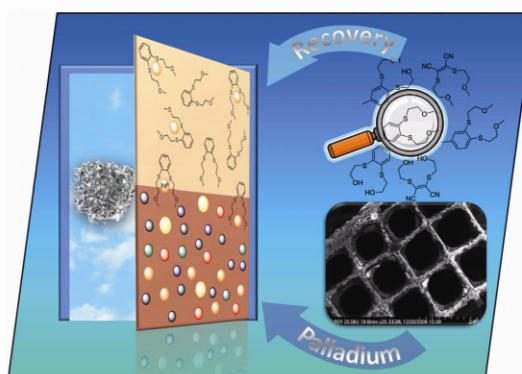


EurJIC is a journal of ChemPubSoc Europe, a union of 16 European chemical societies formed for the purpose of publishing high-quality science. All owners merged their national journals to form two leading chemistry journals, the *European Journal of Inorganic Chemistry* and the *European Journal of Organic Chemistry*.

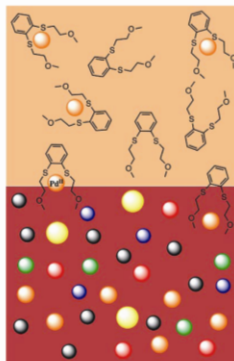
Other ChemPubSoc Europe journals are *Chemistry – A European Journal*, *ChemBioChem*, *ChemPhysChem*, *ChemMedChem*, *ChemSusChem*, *ChemCatChem*, *ChemPlusChem* and *ChemistryOpen*.

## COVER PICTURE


The cover picture shows an opened door to a new route in solvent extraction chemistry. By studying a number of unsaturated dithioethers, H.-J. Holdt et al. have been systematically searching for a selective extractant for the recovery of palladium(II). With the help of a combination of basic research methods, such as theoretical calculations and spectroscopic measurements (magnifying glass), the structure of the chelates has been tuned to fulfill the requirements for use in practice. The washcoat of used automotive catalysts (REM picture) contains, besides palladium, a wide spectrum of other metals. As denoted in the “door” diagram showing two immiscible phases, the ligand of choice exhibits very good extraction performance and is able to selectively transfer palladium(II) from the aqueous phase (dissolved catalyst) into the organic one. This enables recovery of this precious metal from (chemically) challenging secondary sources. Details are discussed in the article on p. 2341 ff.



Unsaturated dithioethers based on *o*-dithiobenzene units and substituted with polar side arms, such as 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene, are selective ligands for Pd<sup>II</sup> with fast extraction kinetics and a high oxidation resistance. Solvent extraction experiments demonstrate their good performance even in HCl-containing media and the advantages of these extractants over commonly used ones.



**J. Traeger, T. Klamroth, A. Kelling,  
S. Lubahn, E. Cleve, W. Mickler,  
M. Heydenreich, H. Müller,  
H.-J. Holdt\*** ..... 1–13

Complexation of Palladium(II) with Unsaturated Dithioethers – A Systematic Development of Highly Selective Ligands for Solvent Extraction 

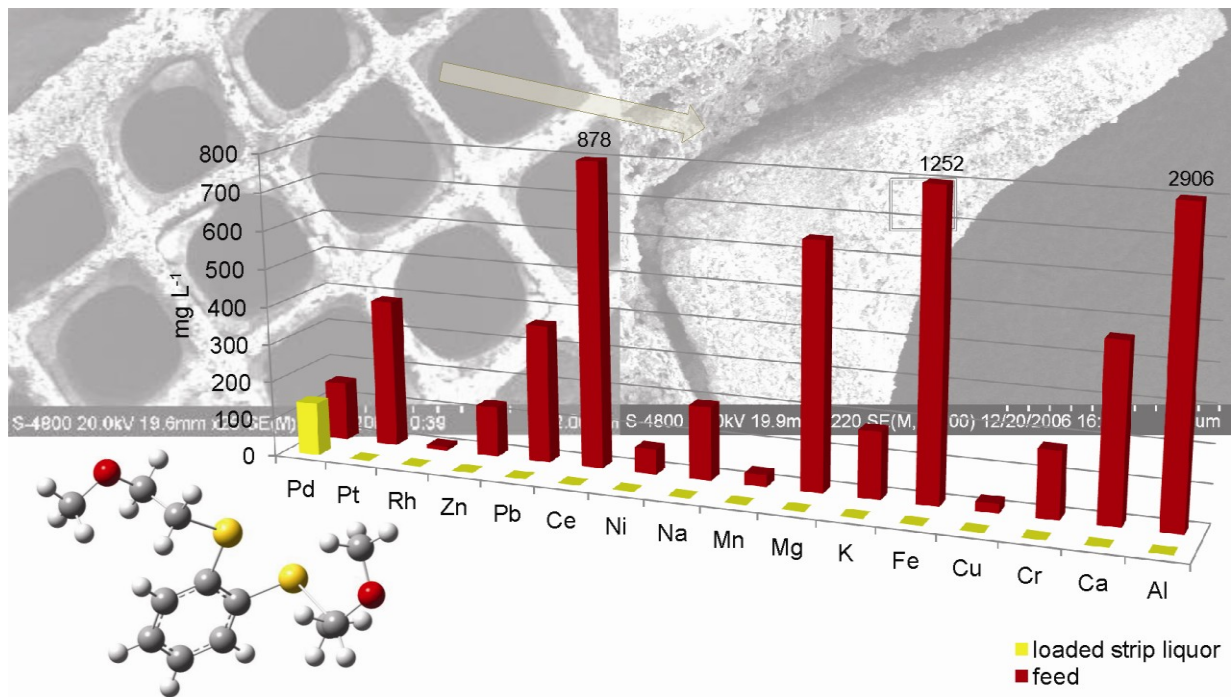
**Keywords:** Renewable resources / Palladium / Chelates / Ligand design / S ligands



## Development of a solvent extraction system with 1,2-bis(2-methoxyethylthio)benzene for the selective separation of palladium(II) from secondary raw materials

- Juliane Traeger, Jana König, Anja Städtke, Hans-Jürgen Holdt

► 1,2-Bis(2-methoxyethylthio)benzene is a highly selective extractant for Pd(II). ► Extraction system adapted to requirements in industry (diluent, stripping agent) ► Organic phase can be used several times without decline of efficiency or selectivity. ► Determination of  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  shows that the extraction is entropy driven. ► Small quantities of mono-oxidised extractant can enhance the extraction rate.



## C Erfahrungsbericht für die Perkin Elmer e-news

CUSTOMER  
TESTIMONIAL

### Every Minute Counts Increased Productivity on Optima ICP-OES with oneFAST



#### Too many samples for a single instrument?

Does this also happen to you sometimes: you need to measure a really important sample urgently, but the instrument seems to always be busy

with endless sample batches from your colleagues? Or maybe there are more samples to run per day than you are able to analyse, because of limitations in the measuring speed? At the University of Potsdam, several people involved in different projects share one Optima™ 7300 DV ICP-OES. This results in a wide spectrum of analytes, partially in challenging matrices such as highly concentrated thiourea or chloroform, and requires flexibility regarding which sample introduction system to use. However, a main focus of our research is on developing selective materials for the recovery of platinum group metals from secondary sources. A typical test batch includes 400 samples, which are analysed for Pt, Pd and Rh in a concentration range from 0.1 to 20 ppm. That is also approximately the number of samples we were able to measure per day, which only fulfilled the needs of one user. As there were no funds to buy a new ICP-OES system and the available lab space was limited, a solution of how to enhance the overall measuring speed had to be found.

#### oneFAST enables measuring and rinsing at the same time

One pre-condition that had to be met was the compatibility of the new system with the existing S10 autosampler. In addition, no changes in the setup of the nebuliser, spray chamber and injector should be made in order to retain established measurement parameters. The ESI oneFAST is a standalone sample injection system that is placed between the autosampler and the ICP-OES instrument and this new addition reduces instrument operating time.

Author:  
Juliane Träeger  
Institute for Chemistry  
University of Potsdam



The hardware consists of a vacuum pump, enabling a very fast transport of the sample, and a 6-port valve, which has two positions. Via the valve, it is possible to conduct two analysis steps at the same time. In the load position, the sample is brought into a loop, while simultaneously the nebuliser and spray chamber are rinsed. After a few seconds, when the loop is filled, the valve switches to the inject position: now a carrier solution pushes the sample out of the loop into the nebuliser, and the actual measurement starts. At the same time, the autosampler probe moves to the rinse station and the capillary tubing is rinsed out. This dramatically decreases the time needed for the sample uptake and rinsing, but the duration of the measuring step itself remains the same (Figure 1). The timing and coordination of the oneFAST hardware with the external autosampler is done by the ESI software.

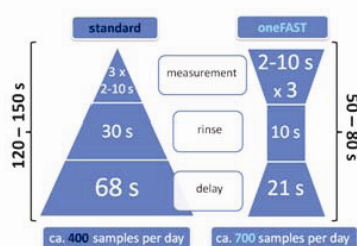


Figure 1. Comparison of the Optima methods with and without using oneFAST and the resulting overall analysis times per sample.

When developing a FAST method, first a sample loop with a specific volume, which naturally depends on the duration of the measuring step, must be chosen. The volume, in turn, affects the length of time that is needed to fill that loop. In any case, the loop must always be completely filled with solution, otherwise air is being measured during the preshot and the detector becomes saturated. The platinum group metal samples mentioned above were measured with an integration time of 2-10 sec and 3 replicates (Mira Mist nebuliser, cyclonic spray chamber) and so a 1.5 mL loop was chosen (filling time: 7 sec). Surprisingly, that led to a very high consumption of sample — more than 5 mL — which was a problem because there was only 3 mL per sample available. So a modification of the preset FAST method was necessary: Switching on the vacuum pump only after the probe has moved down guarantees consistent initial conditions for all samples, independently from the filling height of the tubes. The introduction of a second timer, which lifts the probe out of the sample 1 sec before the filling of the sample loop stops, minimises the dead volume of the capillary tubing and probe.

However, avoiding a huge overfilling of the sample loop reduces the rinsing effect with the sample itself and necessitates an additional rinsing step. Before the analysis of the next sample starts, care must be taken that all remaining liquid is removed from the capillary tubing and the sample loop with the vacuum pump. Otherwise, the timing set for the filling of the loop might be insufficient.

### 700 samples per day

With the help of the oneFAST system, our sample throughput increased significantly – with 700 samples per day, it is now nearly twice as much as before. The configuration of the Optima method (Figure 1) shows that both the delay and the rinsing step can be reduced to one third, resulting in a much shorter overall analysis time. As mentioned above, no changes had to be made to the measurement step itself, so the residual standard deviation and the detection limit are unaffected by the use of the oneFAST system. Another important point is the easy handling when setup changes, like switching to another nebuliser, are needed. It is also very easy to alternate between the FAST and non-FAST modes, which may be desired when measuring special samples — like organic matrices or samples containing solids. In fact, one should always avoid measuring samples which contain any solids because this might dog the capillary tubes and the valve. For maintenance, the rotor and the stator of the valve can be separated and rinsed or cleaned with a brush.

### Even more advantages

The FAST technique provides a range of additional benefits. Due to the higher overall measuring speed per sample, the argon consumption is noticeably decreased. Moreover, less of the sample is brought into the sample introduction system of the ICP-OES, as everything that is leftover in the loop after the analysis is complete goes directly into the waste without passing the nebuliser. This is especially helpful when dealing with samples which contain a high salt load, like our thiourea matrices, and limits the maintenance of the injector and torch. Thanks to the vacuum pump, the samples never come into contact with pump tubing, which helps to avoid cross-contamination.

In summary, by using the ESI oneFAST system, we managed to nearly double the productivity of our PerkinElmer Optima 7300 DV ICP-OES.

PerkinElmer, Inc.  
940 Winter Street  
Waltham, MA 02451 USA  
P: (800) 762-4000 or  
(+1) 203-925-4602  
www.perkinelmer.com



For a complete listing of our global offices, visit [www.perkinelmer.com/ContactUs](http://www.perkinelmer.com/ContactUs)

Copyright ©2011, PerkinElmer, Inc. All rights reserved. PerkinElmer® is a registered trademark of PerkinElmer, Inc. All other trademarks are the property of their respective owners.

010046\_01

## Selbständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation eigenständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Sämtliche verwendeten Quellen sind als solche kenntlich gemacht. Die vorliegende Arbeit ist in dieser oder anderer Form zuvor nicht als Prüfungsarbeit zur Begutachtung an einer anderen Hochschule vorgelegt worden.

Juliane Traeger

Potsdam, 30.10.2012