

MASSENSPEKTROMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN AN TRIRUTHENIUMDODEKACARBONYL BEI VERSCHIEDENEN ELEKTRONENENERGIEN UND TEMPERATUREN

ALBERT HERLAN

Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie der Universität Karlsruhe (Deutschland)
(Eingegangen den 9. Dezember 1970)

SUMMARY

With an ion source temperature of 100 to 250° the 70 eV spectra of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ are identical. Between 11 and 70 eV the fractional abundances of the $\text{Ru}_3(\text{CO})_n^+$ -ions are in accordance with a stepwise elimination of CO down to Ru_3^+ . At 9 eV $\text{Ru}_3(\text{CO})_8^+$ and $\text{Ru}_3(\text{CO})_7^+$ species predominate. At this electron energy their production must take place according to another, unknown mechanism. The intensity of the CO^+ ions increases with the operating time of the ion source.

ZUSAMMENFASSUNG

Die 70 eV-Spektren von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sind von 100 bis 250° Ionenquellentemperatur identisch. Zwischen 11 und 70 eV entsprechen die prozentualen Häufigkeiten der $\text{Ru}_3(\text{CO})_n^+$ -Ionen einer schrittweisen CO-Eliminierung bis zu Ru_3^+ . Bei 9 eV überwiegen $\text{Ru}_3(\text{CO})_8^+$ - und $\text{Ru}_3(\text{CO})_7^+$ -Ionen. Ihre Bildung muss bei dieser Elektronenenergie nach einem anderen, unbekanntem Mechanismus erfolgen. Die Intensität der CO^+ -Ionen nimmt mit der Betriebsdauer der Ionenquelle zu.

EINLEITUNG

Bei der Synthese von Polymethylen aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Rutheniumkatalysatoren entstehen auch Carbonyle¹. Im Zusammenhang mit der Identifizierung dieser Produkte wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen am reinen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ durchgeführt. Über das bei 70 eV aufgenommene Massenspektrum dieses Carbonyls berichteten schon King² und Lewis *et al.*³. Im Spektrum kommen mit grosser Intensität vor allem $\text{Ru}_3(\text{CO})_n^+$ -Ionen mit $n = 12$ bis 0 vor. Das Auftreten aller dieser Ionen macht die stufenweise Eliminierung von CO wahrscheinlich. Direkte Beweise wie beispielsweise beim $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ durch einige metastabile Übergänge³ oder durch energetische Messungen bei vielen einkernigen Carbonylen (für Übersicht siehe Ref. 4) liegen aber bisher nicht vor.

Die in erster Linie durch die Existenz von sieben häufigen Ru-Isotopen bedingten Intensitätsverteilungen wurden für Ru_2 , Ru_3 und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ schon berechnet^{5,*}.

* Korrektur zu Ref. 5: 0.155252 statt 0.115252 für p_{11} von Ru_2 in Tabelle 5 und $M = 624$ statt 564 in Bild 1.

TABELLE 1

VERSUCHSBEDINGUNGEN

Versuchsreihen	Temperatur (°C)		Elektronenenergie (eV)
	Tiegel	Ionenquelle	
A	63	250	70
B	95	100, 150, 200, 250	70
C	95	Jeweils 95 bis 105	11–30 alle 1 eV 15–20 alle 0.5 eV 30–70 alle 5 eV
D	75	250	50, 20 und 9–17 alle 0.25 eV

TABELLE 2

IM MASSENSPEKTRUM VON $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ BEIM VERGLEICH MIT LEWIS *et al.*³ ZUSÄTZLICH BESTIMMTE IONEN (70 eV, 250°)

Ionenart	Häufigkeit ^a (%)	Ionenart	Häufigkeit (%)
$\text{Ru}_2(\text{CO})_7^+$	0.13	$\text{Ru}_3(\text{CO})_5\text{C}^{++}$	0.06
$\text{Ru}_2(\text{CO})_6^+$	0.41	$\text{Ru}_3(\text{CO})_4\text{C}^{++}$	0.04
$\text{Ru}_2(\text{CO})_5^+$	0.20	$\text{Ru}_3(\text{CO})_3\text{C}^{++}$	0.04
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}^{++}$	0.04	$\text{Ru}_3(\text{CO})_2\text{C}^{++}$	0.17
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}^+$	0.11	$\text{Ru}_3(\text{CO})\text{C}^{++}$	0.28
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}^{++}$	0.06	Ru_3C^{++}	0.29
$\text{Ru}_3(\text{CO})_3^+$	0.04		

^a Summe aller Ru-haltigen Ionen = 100%.

Für Ru_2 gab auch Bruce⁶ die Verteilung an.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Spektren wurden mit einem Atlas CH4-Massenspektrometer über den Direkteinlass der E4B-Ionenquelle aufgenommen. Die wichtigsten Versuchsparameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Im Verlauf der Untersuchungen musste die Ionenquelle mehrfach gereinigt werden. Versuch D wurde bei jeweils frisch gereinigter Quelle sowohl von hohen zu niederen Elektronenenergien als auch in umgekehrter Richtung durchfahren. Bei den Elektronenenergien handelt es sich um die üblichen "nicht korrigierten" Werte.

ERGEBNISSE

(1). Elektronenenergie 70 eV

Bei der Ermittlung einzelner Ionensorten (Versuch A) wurden ausser den gemessenen Intensitäten auch die berechneten, wegen der Isotope auftretenden Intensitätsverteilungen berücksichtigt. Dies geschah durch zum Teil mehrfache Subtraktion. Bei einigen sich stark überschneidenden Verteilungen wurden ferner die Anteile einzelner Ionensorten aus den Intensitäten geeigneter Massen berechnet. Das Ergebnis für das so ausgewertete Spektrum stimmt insgesamt gut mit dem von Lewis *et al.*³

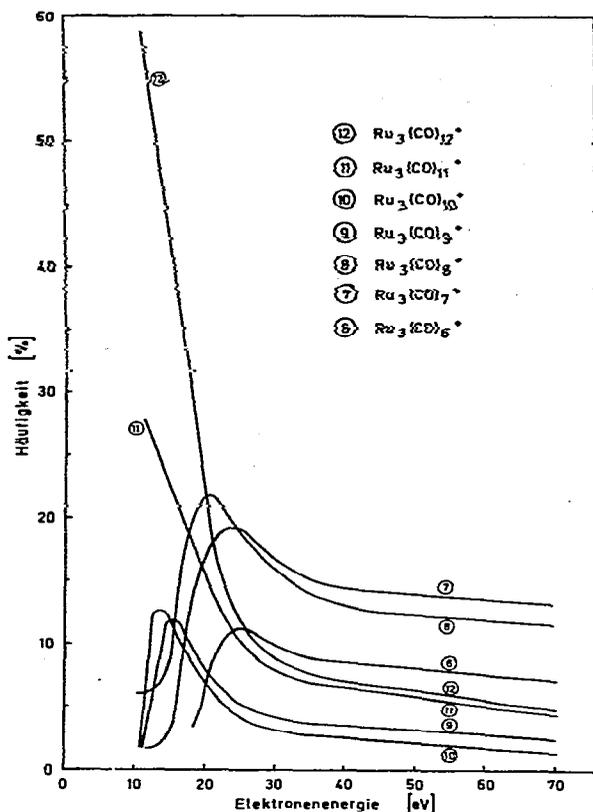


Fig. 1. Prozentuale Häufigkeiten in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für $\text{Ru}_3(\text{CO})_n^+$ -Ionen; $n=12$ bis 6; Ionenquellentemperatur 100° .

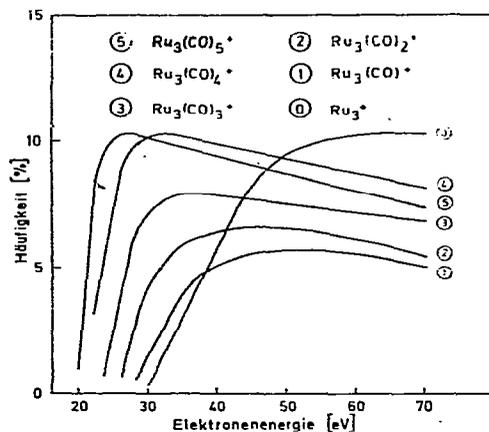


Fig. 2. Prozentuale Häufigkeiten in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für $\text{Ru}_3(\text{CO})_n^+$ -Ionen; $n=5$ bis 0; Ionenquellentemperatur 100° .

überein. Unterschiede bestehen bei den $\text{Ru}_3(\text{CO})\text{C}^+$ -Ionen (0.28 %) und den $\text{Ru}_3(\text{CO})_2\text{C}^+$ -Ionen (0.06 %), für die Lewis *et al.*³ jeweils 0.68 % ermittelt hatten. Nach der hier erfolgten Auswertung ist ein Teil dieser Intensitäten $\text{Ru}_2(\text{CO})_5^+$ - und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6^+$ -Ionen zuzuschreiben. Die in Tabelle 2 angegebenen Ionensorten wurden ausserdem nachgewiesen.

Bei *Versuch B* waren die Häufigkeiten der verschiedenen Ionensorten innerhalb der Grenzen normaler Reproduzierbarkeit gleich gross. Eine Temperaturabhängigkeit des Spektrums besteht bei 70 eV also nicht bzw. ist sehr klein.

(2). Verschiedene Elektronenenergien

Bei *Versuch C* (Fig. 1, 2 und 3) dominieren bei niederen Energien erwartungsgemäss die Molekülonen und mit wachsender Energie nehmen Vielfalt und Intensität der Bruchstückionen zu. Dabei tritt bei den meisten $\text{Ru}_3(\text{CO})_n^+$ -Ionen ein Maximum auf. Bis auf einige Beobachtungen bei 11 und 12 eV stimmen Intensitätsverhältnisse und Reihenfolge der Maxima mit der Vorstellung der aufeinanderfolgenden CO-Abspaltung überein. Es laufen also folgende Zerfallsreaktionen ab:



Das letzte Glied in dieser Reihe, die Ru_3^+ -Ionen treten bei etwa 30 eV, Ru_2^+ -Ionen bei etwa 40 eV erstmals auf. $\text{Ru}_2(\text{CO})_n^+$ -Ionen sind immer sehr viel seltener. Für die Bildung der Ru_2^+ -Ionen ist deshalb ein Zerfallsschritt $\text{Ru}_3^+ \rightarrow \text{Ru}_2^+ + \text{Ru}$ wahrscheinlich. Von Energien an, die jeweils etwas höher liegen als bei den reinen Metallionen, kommen auch die verhältnismässig häufigen Ru_3C^+ - und Ru_2C^+ -Ionen vor. Über ihre

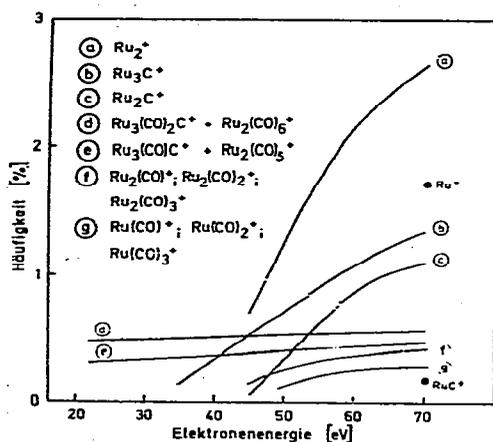


Fig. 3. Prozentuale Häufigkeiten in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für verschiedene Bruchstückionen. Ionenquellentemperatur 100° . (d) und (e) sind Summenkurven für die jeweils angegebenen zwei Ionenarten. (f) und (g) gelten für jede einzelne der jeweils angegebenen drei Ionenarten.

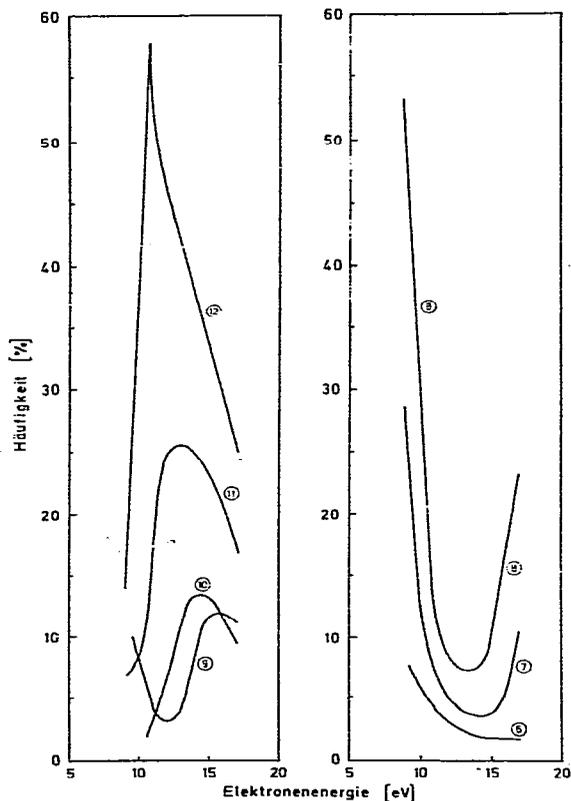


Fig. 4. Prozentuale Häufigkeiten in Abhängigkeit von der Elektronenenergie für $\text{Ru}_3(\text{CO})_n^+$ -Ionen; $n = 12$ bis 6; Ionenquellentemperatur 250° .

Bildung und auch über weitere Fragmentierungsschritte lassen sich allerdings keine Schlüsse ziehen, da die zu geringen Häufigkeiten der anderen Ionen (insbesondere (d) bis (g) in Bild 3) keine eindeutige Feststellung der Reihenfolge ihres Auftretens erlauben.

Einige Befunde am Anfang der Häufigkeitskurven stehen im Widerspruch zu der Zerfallsfolge (1). So waren bei 11 eV insbesondere die $\text{Ru}_3(\text{CO})_8^+$ -Ionen häufiger

als die $\text{Ru}_3(\text{CO})_9^+$ - und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}^+$ -Ionen. Aus diesem Grunde wurde bei noch kleineren Elektronenenergien gemessen. Diese *Versuche D* wurden bei erhöhter Quellentemperatur (250°) durchgeführt, bei der die Empfindlichkeit besser ist*. Wie Fig. 4 zeigt, überwiegen bei 9 eV eindeutig die $\text{Ru}_3(\text{CO})_8^+$ - und die $\text{Ru}_3(\text{CO})_7^+$ -Ionen. Die relativen Häufigkeiten dieser beiden Ionensorten nehmen dann zunächst rasch ab, die der Molekülionen und der $\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}^+$ -Ionen bis zu einem relativen Maximum stark zu. Auch das Intensitätsverhalten der $\text{Ru}_3(\text{CO})_n^+$ -Ionen mit $n=9$ und 6 ist mit dem in Beziehung (1) formulierten aufeinanderfolgenden CO-Verlust nicht oder nur mit Einschränkungen vereinbar.

Etwa von 11/12 eV an sind die Kurven von Fig. 4 innerhalb üblicher Messwertstreuungen mit denen von Fig. 1 identisch. Dabei durchdringen sich für die meisten Ionensorten die Kurvenzüge, die bei gerader Verbindung der einzelnen Messpunkte bei 100 und 250° entstehen. Das Spektrum ist also auch zwischen 12 und 70 eV nicht oder höchstens geringfügig von der Temperatur abhängig.

Der Bildungsmechanismus dieser $\text{Ru}_3(\text{CO})_n^+$ -Ionen, $n=9$ bis 6, um 9 eV ist unklar. Eine überwiegend thermisch beeinflusste Spaltung ist in diesem Bereich der Elektronenenergie unwahrscheinlich, zumal bei höheren Elektronenenergien keine Temperaturabhängigkeit besteht. Möglicherweise liegt ein komplizierter Ionenpaarprozess mit Eliminierung neutraler CO-Gruppen vor.

(3). CO^+ -Ionen

Nach den Ergebnissen für die Ru-haltigen Ionen müsste die CO-Menge bei Erhöhung der Elektronenenergie von 11 auf 70 eV allein auf Grund der Reaktion (1) kontinuierlich auf mehr als das sechsfache ansteigen. Im Gegensatz hierzu zeigte die Intensität der CO^+ -Ionen keinen derartigen Anstieg sondern wies erhebliche Schwankungen mit mehreren Maxima auf. Insgesamt bewegten sich die CO^+ -Häufigkeiten zwischen dem 0.3- und dem 23-fachen der Summe aller Ru-haltigen Ionen. Diese Beobachtungen können nur mit dem Zustand der Quelle in Zusammenhang gebracht werden: Die Intensität der CO^+ -Ionen ist unmittelbar nach einer Reinigung klein und nimmt dann mit der Betriebsdauer bis zur Funktionsunfähigkeit der Quelle zu. Zuletzt ist die Quelle weitgehend mit einem Ru-Spiegel überzogen. Die Bildung der CO^+ -Ionen ist daher überwiegend auf eine katalytische, mit zunehmender Ru-Abscheidung häufigere Zersetzung eines Teils des Rutheniumcarbonyls zurückzuführen. Die grundsätzlich wohl vorhandene Abhängigkeit von der Elektronenenergie wird durch diesen stärkeren Effekt überdeckt.

DANK

Herrn Prof. Dr. Helmut Pichler bin ich für Anregung und Förderung dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft ist zu danken für das zur Verfügung gestellte CH₄-Massenspektrometer.

* Für dieses in Vorversuchen ermittelte Ergebnis dürften im wesentlichen Kondensations- und Wiederverdampfungseffekte verantwortlich sein.

LITERATUR

- 1 H. PICHLER, H. MEIER ZU KÖCKER, W. GABLER, R. GÄRTNER UND D. KIOUSSIS, *Brennst.-Chem.*, 48 (1967) 268.
- 2 R. B. KING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2075.
- 3 J. LEWIS, A. R. MANNING, J. R. MILLER UND J. M. WILSON, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1663.
- 4 R. W. KISER in M. TSUTSUI (Ed.), *Characterization of Organometallic Compounds*, Interscience, New York, 1969, S. 137–213.
- 5 A. HERLAN, *Brennst.-Chem.*, 47 (1966) 150.
- 6 M. I. BRUCE, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1 (1968) 141.

J. Organometal. Chem., 28 (1971) 423–428