

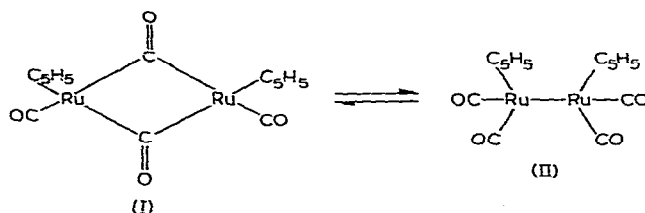
ENTHALPIE- UND ENTROPIEDIFFERENZ DER VERBRÜCKTEN UND UNVERBRÜCKTEN FORM DES CYCLOPENTADIENYLRUTHENIUM-DICARBONYL-DIMEREN, $[\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$, SOWIE DER ANALOGEN EISENVERBINDUNG $[\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$

K. NOACK

Cyanamid European Research Institute Cologne, Genf (Schweiz)

(Eingegangen den 8. Juni 1966)

In der vorangehenden Arbeit¹ haben wir über die Existenz zweier isomerer Formen der Verbindung $[\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ berichtet. Eine Form (I), bei der die beiden Molekülhälften durch zwei Carbonylbrücken verbunden sind, befindet sich in Lösung im Gleichgewicht mit einer Form (II), bei der die beiden Molekülhälften nur durch eine direkte Metall-Metall-Bindung verbunden sind. Die Strukturen der beiden Isomeren wurden auf Grund ihrer Infrarotabsorptionsspektren bestimmt¹. Auch bei der analogen Eisenverbindung $[\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ konnte ein solches Gleichgewicht nachgewiesen werden. Hier soll nun über die quantitativen Verhältnisse dieser Gleichgewichte berichtet werden.



Die Reaktionsenthalpie ΔH läßt sich aus der Veränderung des Verhältnisses der Intensitäten je einer zur Form (I) und (II) gehörenden Absorptionsbande in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen. Eine Kenntnis der jeweiligen molekularen Extinktionskoeffizienten ist dabei nicht nötig. Dies Verfahren wurde bereits zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie der verbrückten und unverbrückten Form des Octacarbonyldikobalts verwendet².

Als Ausgangspunkt dient die Gleichung (1):

$$\frac{d \log K}{dT} = - \frac{\Delta H}{4.573 \cdot T^2} \quad (1)$$

Die Gleichgewichtskonstante K ist definitionsgemäß $c_{\text{II}}/c_{\text{I}}$, das Verhältnis der Konzentrationen von (II) und (I). Da man zur Bestimmung von ΔH nach (1) jedoch nicht den Absolutwert von K , sondern nur seine Veränderung mit der Temperatur zu kennen braucht, kann man das Verhältnis der Konzentrationen durch das ihm proportionale Verhältnis der Extinktionen (optischen Dichten, D) ersetzen. Der unbekannte, aber für jeweils ein Bandenpaar konstante Proportionalitätsfaktor ist der

Quotient aus den molekularen Extinktionskoeffizienten ε :

$$K = \frac{D_{II} \cdot \varepsilon_I}{D_I \cdot \varepsilon_{II}} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{D_{II}}{D_I} \quad \text{oder} \quad \frac{D_{II}}{D_I} = \alpha K \quad (2)$$

Eigentlich ist noch mit den jeweiligen Schichtdicken zu multiplizieren; da die Messungen jedoch jeweils an einem Bandenpaar einer Bande von (II) und von (I) am selben Spektrum gemacht werden, sind die Schichtdicken natürlich gleich und kürzen sich weg.

Trägt man somit $\log(D_{II}/D_I)$ gegen $1/T$ auf, so ergibt die Neigung der erhaltenen Geraden das gesuchte ΔH . Voraussetzung ist dabei, daß das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten α temperaturunabhängig ist. Dies ist bestimmt in sehr guter Näherung erfüllt. Wenn sich die Halbwertsbreiten der Banden mit der Temperatur ändern, muß man statt der maximalen die integralen Extinktionen benutzen.

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie bei der Rutheniumverbindung wurden die nicht überlagerten Banden bei 1785 cm^{-1} von Form (I) und bei 1938 cm^{-1} von Form (II) verwendet. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen $+30$ und -97° in CS_2 -Lösung durchgeführt. Da die Halbwertsbreiten über den vermessenen Temperaturbereich konstant blieben, konnten wir die maximalen Extinktionen verwenden. Fig. 1 zeigt $\log D_{1938}/D_{1785} = \log \alpha K$ gegen $1/T$ aufgetragen. Aus der Neigung der Geraden der kleinsten Fehlerquadrate ergibt sich ΔH zu $+1.56 \pm 0.05 \text{ kcal/Mol}$.

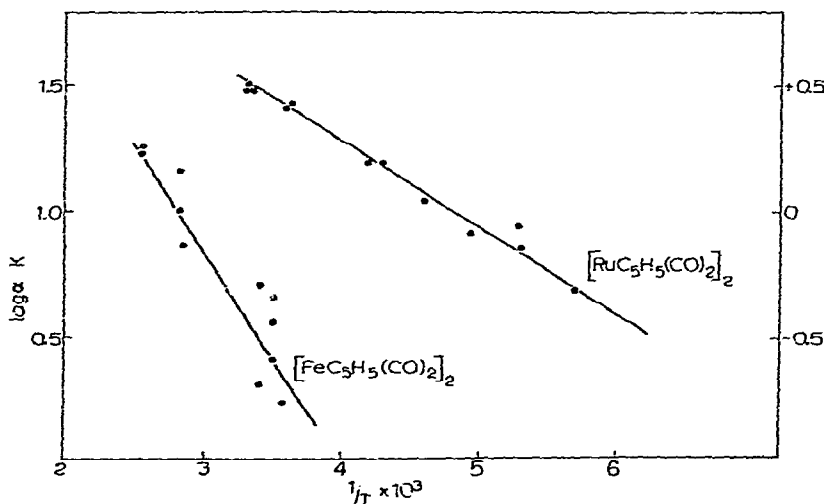


Fig. 1. $\log \alpha K$ gegen $1/T$ aufgetragen. Für $[\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ gilt die linke, für $[\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ die rechte Abszissenskala.

Benützt man an Stelle der Bande bei 1785 cm^{-1} die von einer Bande der Form (II) etwas überlagerte Bande bei 2004 cm^{-1} , so erhält man ein ΔH von 1.43 kcal/Mol , das wegen der Überlappung der Bande jedoch etwas zu tief ist.

Zur Bestimmung der Reaktionsentropie ΔS ist nach Gl. (3) die Kenntnis des

$$\log K = \frac{\Delta S}{4.573} - \frac{\Delta H}{4.573} \cdot \frac{1}{T} \quad (3)$$

Absolutwertes der Gleichgewichtskonstanten K notwendig, d.h. mindestens einer der molaren Extinktionskoeffizienten muß bekannt sein. Dieser läßt sich experimentell jedoch nicht direkt bestimmen, da beim Erstarrungspunkt des als Lösungsmittel verwendeten Schwefelkohlenstoffes (-108°) die Form (II) noch in merklicher Menge neben der Form (I) im Gleichgewicht vorliegt. Man kann jedoch die Annahme machen, daß die Brückencarbonylbanden der verbrückten Tieftemperaturformen der Eisen- und der Rutheniumverbindung gleiche Extinktionskoeffizienten besitzen. Da die Eisenverbindung bei Raumtemperatur zu mindestens 99% in der Brückenform (III) vorliegt¹ läßt sich ε hier direkt bestimmen.

Diese Annahme gleicher Extinktionskoeffizienten ist natürlich nur eine erste Näherung. Durch quantitative Messungen an KBr-Preßlingen, in denen beide Verbindungen zu 100% in der durch Carbonylgruppen verbrückten Form vorliegen, ergibt sich jedoch, daß dort die Extinktionskoeffizienten der Brückencarbonylbanden von (I) und (III) innerhalb der Fehlergrenze von etwa $\pm 5\%$ gleich sind. Daher ist ein Gleichsetzen der Extinktionskoeffizienten auch in Lösung sicher keine schlechte Näherung. Mit Hilfe des ε -Wertes der Brückencarbonylbande von $[\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ ergibt sich, daß in der Rutheniumverbindung in CS_2 -Lösung bei 30° die verbrückte Form zu 45% im Gleichgewicht vorhanden ist. Damit wird $\log K_{30^\circ} = 0.086$. Durch Einsetzen, in Gl. (3) erhält man damit die Reaktionsentropie ΔS zu 5.50 cal/Grad·Mol.

Leider lassen sich die Zahlenwerte für das entsprechende Gleichgewicht bei der Eisenverbindung $[\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ nicht so genau bestimmen, da bei Zimmertemperatur nur etwas unter 1% unverbrückte Form im Gleichgewicht vorliegt und daher die temperaturabhängigen Intensitätsmessungen im Infrarotspektrum sehr ungenau werden.

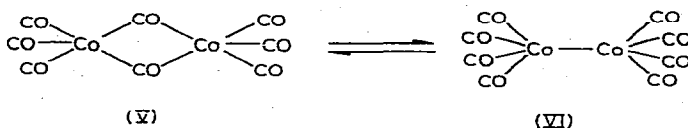
Analog wie bei den Brückencarbonylbanden kann man nun auch noch weiter annehmen, daß die Banden der unverbrückten Formen beider Verbindungen bei 1938 cm^{-1} gleiche Extinktionskoeffizienten besitzen. Damit errechnet sich, daß bei 30° 0.6% unverbrückte Eisenverbindung (IV) im Gleichgewicht mit der Brückenform (III) vorhanden ist.

Aus der Änderung des Verhältnisses der Intensitäten der Banden bei 1938 cm^{-1} (Hochtemperaturform) und 1924 cm^{-1} [$\nu(^{13}\text{C}-\text{O})$ der Tieftemperaturform] von $+15^\circ$ bis $+135^\circ\text{C}$ in Nonanlösung ergibt sich ΔH zu etwa 4.0 kcal/Mol. Der Fehler dürfte ± 0.5 kcal betragen und ist damit beträchtlich größer als bei der Rutheniumverbindung, da besonders die Bande bei 1938 cm^{-1} von der starken Bande der Tieftemperaturform bei 1961 cm^{-1} überlappt wird und die Korrekturen für den Untergrund ziemlich unsicher werden. In Fig. 1 sind die Meßpunkte und die Gerade kleinster Fehlerquadrate eingetragen. Mit dem Wert von 0.6% Hochtemperaturform bei 30° erhält man dann durch Einsetzen in (3) ein ΔS von 3 cal/Mol·Grad. Auch hier ist die Unsicherheit beträchtlich und der Wert ist nur als ungefähre Größenangabe zu betrachten. Der Fehler von ± 0.5 kcal/Mol von ΔH macht für ΔS schon ± 1.5 cal/Mol·Grad aus. Dazu kommt noch die Unsicherheit von $\log K$.

DISKUSSION

Die Werte $\Delta H = +1.56$ kcal/Mol und $\Delta S = +5.5$ cal/Mol·Grad im Falle der Rutheniumverbindung sind mit den kürzlich bestimmten Werten für das Gleich-

gewicht von verbrückter und unverbrückter Form beim Octacarbonyl-dikobalt zu vergleichen².



Hierfür wurde in Pentanlösung ΔH zu $+1.30$ kcal/Mol und ΔS zu $+5$ cal/Mol·Grad bestimmt. Die Gleichgewichtsmischung enthält in Pentan, hier etwa 45% (V) und 55% (VI) bei 30° .

Die große Ähnlichkeit der Werte ist sicherlich ein Zufall, zumal die Lösungsmittel verschieden sind. Das Gleichgewicht bei der Rutheniumverbindung zeigt sich nämlich als sehr lösungsmittelabhängig. Gegenüber 45% Brückenform und 55% unverbrückter Form in CS_2 -Lösung enthält eine Pentanlösung bei Zimmertemperatur nur etwa 20% verbrückte Form (I) im Gleichgewicht neben 80% unverbrückter Form (II). Auch das Gleichgewicht der beiden Formen des Octacarbonyldikobalts hat sich als lösungsmittelabhängig erwiesen³.

Die viel größere Reaktionsenthalpie der Eisenverbindung spiegelt die starke Bevorzugung des verbrückten Isomeren in dieser Verbindung wieder.

Die Entropiedifferenz ist qualitativ aus der größeren Steifheit der verbrückten Form im Vergleich zur unverbrückten zu verstehen. Sicherlich trägt eine niedrigfrequente Torsionsschwingung der unverbrückten Form stark zu deren Entropie bei. Da die Reaktionsenthalpie positiv ist, ist die Entropievergrößerung überhaupt der treibende Faktor der Reaktion.

EXPERIMENTELLER TEIL

Das $[RuC_5H_5(CO)_2]_2$ wurde uns von Herrn Dr. Vogler, München, zur Verfügung gestellt (vgl. Ref. 4). Das $[FeC_5H_5(CO)_2]_2$ wurde nach Ref. 5 dargestellt.

Die Bedingungen für die Aufnahmen der Infrarotspektren bei variabler Temperatur entsprechen den in Ref. 1 beschriebenen. Die verwendete Kühlkuvette ist im Detail in Ref. 7 beschrieben. Für einige Verbesserungen siehe Ref. 8. Für die quantitativen Messungen der KBr-Tabletten wurden von jeder der beiden Substanzen je drei Stammisierungen mit KBr etwa 10 Minuten mit Stahlkugeln unter Stickstoff vibriert. Von jeder Stammisierung wurden je zwei verdünnte Mischungen hergestellt und nochmals *ca.* 5 Min vibriert. Die Endmenge an Substanz pro Tablette betrug etwa 10^{-7} Mol, was einen Wert für $1/c \cdot l$ von 7000 ergibt. (Bei gegebenem Tabletten-durchmesser ist die absolute KBr-Menge irrelevant, und nur die Substanzmenge pro Pille braucht bekannt zu sein.)

Bei den Spektren, auch denen der Rutheniumverbindung, trat die schon früher beobachtete Erscheinung, daß sich die frisch gepreßten Tabletten verändern, als Störung auf¹. Die verwendeten Intensitätswerte sind jeweils die Endwerte nach erfolgter anfänglicher Veränderung. Diese ist manchmal schon nach wenigen Minuten, manchmal erst nach Tagen beendet. Der mittlere Fehler (Mittelwert der Abweichungen der Einzelmessungen vom Gesamtnittel) der maximalen molaren Extinktionskoeffizienten der Brückencarbonylbande bei ~ 1770 cm^{-1} beträgt bei 5 Messungen bei der Eisenverbindung 8%, bei der Rutheniumverbindung 4.6%.

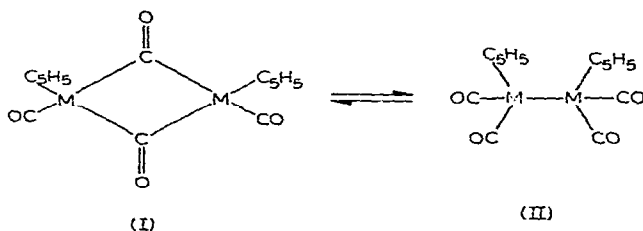
Die Mittelwerte sind: ϵ_{max} von $[\text{FeC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ 3360 ± 270 (8%) ($1 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), von $[\text{RuC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ 3460 ± 155 (4.5%). Die Extinktionskoeffizienten sind also innerhalb der Fehlergrenze gleich.

DANK

Fräulein I. HÖFLINGER sei für die Hilfe bei der Aufnahme von Spektren gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Für das Gleichgewicht

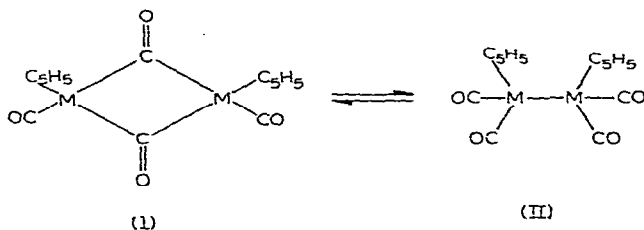


wurde die Enthalpie- und Entropiedifferenz in Lösung bestimmt.

Für $\text{M} = \text{Ru}$ ergibt sich ΔH zu $+1.56$ kcal/Mol und ΔS zu $+5.5$ cal/Grad·Mol in CS_2 -Lösung; bei 30° sind 45% (I) und 55% (II) im Gleichgewicht. Für $\text{M} = \text{Fe}$ ergibt sich ΔH zu etwa 4 kcal/Mol und ΔS zu etwa 3 cal/Grad·Mol in Nonanlösung; bei 30° sind etwa 0.6% (II) im Gleichgewicht.

SUMMARY

The enthalpy and entropy difference for the equilibrium



has been determined in solution.

With $\text{M} = \text{Ru}$ one obtains $\Delta H = +1.56$ kcal/Mol and $\Delta S = +5.5$ cal/Mol·degree in CS_2 solution. At 30° 45% of (I) and 55% of (II) are in equilibrium. With $\text{M} = \text{Fe}$ the approximate values are: ΔH 4 kcal/Mol and ΔS 3 cal/Mol·degree. At 30° about 0.6% of (II) are present in the equilibrium mixture in nonane solution.

LITERATUR

1 H. D. FISCHER, A. VOGLER UND K. NOACK, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 135.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 151–156

- 2 K. NOACK, *Helv. Chim. Acta*, 47 (1964) 1064.
- 3 K. NOACK, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 1847; G. BOR, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 817; 19 (1963) 2065.
- 4 E. O. FISCHER UND A. VOGLER, *Z. Naturforschg.*, 17b (1962) 421; A. VOGLER, Dissertation, T.H. München, 1965.
- 5 B. F. HALLAM, O. S. MILLS UND P. L. PAUSEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1 (1955) 313.
- 6 K. NOACK, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1383.
- 7 K. NOACK, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1925.
- 8 F. CALDERAZZO, K. NOACK UND U. SCHAEERER, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 265.

J. Organometal. Chem., 7 (1967) 151-156