

Journal of Organometallic Chemistry, 417 (1991) 439–451
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22003

Thermodynamische Untersuchung des Gleichgewichtssystems $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Ru}(\text{CO})_5/\text{CO}$ *

Robert Koelliker und György Bor *

*Technisch Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Universitätsstrasse 6,
 CH-8092 Zürich (Schweiz)*

(Eingegangen den 29. April 1991)

Abstract

The $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Ru}(\text{CO})_5$ -equilibrium was investigated. It was observed, that the rate of equilibration is slow even at higher temperatures (e.g. ca. 550 h at 100 °C, 25.0 bar CO in isooctane and ca. 10 h at 150 °C, 5.4 bar CO in n-hexane). It is about doubled if the carbon monoxide contains 2% H_2 . The ruthenium concentrations were measured by IR spectroscopy using a high pressure infrared cell. Thorough solubility and density measurements were performed for carbon monoxide in n-hexane. The temperature dependence of the equilibrium constant, extrapolated to 1 bar, is given by the equation $\ln K_a^\circ = \ln K_x^\circ = -7.32 + 1560/T$. For the temperature range 100 °–175 °C, the enthalpy of reaction, ΔH_R° , calculated therefrom is -13.0 ± 1.1 kJ/mol and the entropy of reaction, ΔS_R° , is -60.8 ± 2.6 J/mol K. From the former, an enthalpy of formation, $\Delta H_f^\circ\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}$ of -714 ± 10 kJ/mol and an enthalpy of disruption, $\Delta H_{\text{disr}}^\circ\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}$, of 819 ± 11 kJ/mol can be calculated. The mean Ru–Ru bond dissociation enthalpy, $R(\text{Ru}–\text{Ru})$, is 159 ± 3 kJ/mol, the one for the Ru–CO bond, $D(\text{Ru}–\text{CO})$, is 164 ± 2 kJ/mol.

Zusammenfassung

Das $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Ru}(\text{CO})_5$ -Gleichgewicht wurde untersucht. Es wurde beobachtet, daß die Gleichgewichtseinstellung selbst bei höheren Temperaturen langsam ist (z.B. ca. 550 h bei 100 °C, 25.0 Bar CO in Isooktan und ca. 10 h bei 150 °C, 5.4 Bar CO in n-Hexan) und daß sie sich mit ca 2% H_2 im verwendeten CO etwa verdoppelt. Die Rutheniumkonzentrationen wurden aus Hochdruck-Infrarotmessungen, diejenigen von CO in n-Hexan durch separate Löslichkeits- und Dichtemessungen bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit der auf 1 Bar Totaldruck extrapolierten Gleichgewichtskonstanten läßt sich beschreiben nach $\ln K_a^\circ = \ln K_x^\circ = -7.32 + 1560/T$. Daraus läßt sich für den Temperaturbereich von 100 °–175 °C eine Reaktionsenthalpie, ΔH_R° , von -13.0 ± 1.1 kJ/mol sowie eine Reaktionsentropie, ΔS_R° , von -60.8 ± 2.6 J/mol K berechnen. Für $\text{Ru}(\text{CO})_5$ läßt sich davon eine Bildungsenthalpie, $\Delta H_f^\circ\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}$, von -714 ± 10 kJ/mol und eine Spaltungsenthalpie, $\Delta H_{\text{disr}}^\circ\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}$, von 819 ± 11 kJ/mol ableiten. Die mittlere Bindungsenthalpie der Ru–Ru Bindung, $D(\text{Ru}–\text{Ru})$, beträgt 159 ± 3 kJ/mol, diejenige der Ru–CO Bindung, $D(\text{Ru}–\text{CO})$, 164 ± 2 kJ/mol.

* Die vorliegende Arbeit ist Teil der Dissertation von R.K. [2]. Gegenwärtige Adresse: Elotex AG, CH-6203 Sempach-Station.

Einleitung

Metallcarbonyle sind bekannt als Katalysatorvorläufer für die verschiedensten Carbonylierungsreaktionen [1]. Sind die Gleichgewichte quantitativ bestimmt, können mittels weniger Versuche Rückschlüsse auf die aktive Spezies oder deren direkten Vorläufer erhalten, sowie die Reaktionsbedingungen optimiert werden [2].

Während die Gleichgewichte der Fragmentierungsreaktionen der Dodekacarbonyle von Cobalt [3] und Rhodium [4] seit längerem quantitativ bekannt sind, wurde das von Piacenti et al. [5] erstmals erwähnte Gleichgewicht 1 zwischen Dodecacarbonylruthenium und Pentacarbonylruthenium erst von Dietler [6] und



kürzlich von Baird und Mitarbeitern [7] halbquantitativ beschrieben. Die zur quantitativen Bestimmung der Carbonylkonzentrationen unerläßlichen Extinktionskoeffizienten wurden von Dietler für die $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Bande bei 2061.2 mit $26\,500 \text{ L/mol cm}$ und für $\text{Ru}(\text{CO})_5$ bei 50 Bar CO mit 6700 L/mol cm (in Isooktan, bei 2003 cm^{-1}) bestimmt. Aus seinen Messungen errechnete er aus K_m -Werten (berechnet aus molalen Konzentrationen) für den Temperaturbereich zwischen 100 und 127°C eine Reaktionsenthalpie, ΔH_R° , von $-88 \pm 37 \text{ kJ/mol}$. Die Gruppe von Baird gibt in n-Heptan bei 25°C einen K_c -Wert von $3.3 (\pm 0.6) \times 10^{-7} \text{ L/mol an}$, den sie aufgrund einer Messung in n-Heptan bei einem Totaldruck von 39 atm und einer Equilibrierungszeit von 6 Monaten erhalten hat. Sie verwendete einen (mit einem FT-IR Gerät bestimmten) Extinktionskoeffizienten für $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bei 2061 cm^{-1} von $3.76 (\pm 0.06) \times 10^4 \text{ L/mol cm}$ und für $\text{Ru}(\text{CO})_5$ bei 2001 cm^{-1} einen solchen von $1.38 (\pm 0.1) \times 10^4 \text{ L/mol cm}$.

Resultate und Diskussion

Allgemeine Betrachtungen zum Gleichgewichtssystem

Die Einstellung des Gleichgewichtes 1 verläuft selbst bei höheren Temperaturen langsam. So betragen die Equilibrierungszeiten bei 150°C ca. 10 h (5.4 Bar CO, in n-Hexan) und bei 100°C ca. 550 h (25.0 Bar CO, in Isooktan). Halbquantitative Messungen in Isooktan ergaben, daß Spuren von Wasserstoff die Gleichgewichtseinstellung beschleunigen. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wird durch die Anwesenheit von z.B. 2% H_2 im verwendeten Kohlenmonoxid mehr als verdoppelt (bei 100°C und 25 Bar CO, vgl. Tab. 1).

Ab 150°C zersetzt sich $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bei niedrigen CO-Partialdrücken ($\leq 5 \text{ Bar}$) unter Bildung von CO_2 langsam zu $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$.

Die Gleichgewichtskonzentrationen im System $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Ru}(\text{CO})_5/\text{CO}$ (in n-Hexan) wurden im Temperaturbereich zwischen 100 und 175°C und bei Kohlenmonoxid drücken von 4.9 bis 34.1 Bar systematisch untersucht. Als Beispiel zeigt Fig. 2 bei konstanter Temperatur (150°C) die Änderung der Konzentrationen in Funktion des CO-Druckes. Wie aufgrund der Gleichgewichtsgleichung 3 zu erwarten war, nimmt die $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Konzentration mit steigendem CO-Druck zunächst relativ stark, dann schwächer ab. Die Konzentration des Monomeren zeigt das gegenteilige Verhalten. Diejenige des Kohlenmonoxids nimmt dagegen mit steigendem CO Partialdruck linear zu (vgl. Fig. 2).

Tabelle 1

Die molaren $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Konzentrationen (bei 100°C) in Funktion der Zeit bei 25 Bar Kohlenmonoxid (in Isooktan) mit (2%) und ohne Wasserstoff im aufgepreßten Kohlenmonoxid. Die eingesetzte $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Konzentration beträgt 0.800 mmol/L (bei 25°C)

Ohne H_2 im aufgepreßten CO			Mit 2% H_2 im aufgepreßten CO		
Zeit (h)	$c\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\}$ (mmol/L)	$c\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}$ (mmol/L)	Zeit (h)	$c\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\}$ (mmol/L)	$c\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}$ (mmol/L)
0.0	0.653 ^a	0.0124	0.5	0.625	0.188
6.5	0.618	0.102	3.75	0.595	0.280
21	0.543	0.329	5.5	0.582	0.326
93	0.320	1.038	22	0.459	0.698
141	0.229	1.320	119	0.118	1.614
189	0.175	1.521			
261	0.122	1.713			
382	0.0825	1.767			
453	0.0753	1.789			
550	0.0632	1.833			
620	0.0618	1.809			
694	0.0622	1.809			

^a Das zu Beginn vorhandene $\text{Ru}(\text{CO})_5$ entstand während des Aufheizens (mit wenig CO).

Um den Einfluß des Dampfdruckes von $\text{Ru}(\text{CO})_5$ (der mit steigender Temperatur exponentiell zunimmt) auf den Gesamtdruck und die Rutheniumbilanz zu bestimmen, wurde er separat gemessen [8]. Daraus ging hervor, dass der Anteil am Gesamtdruck selbst bei höheren Temperaturen wegen der kleinen $\text{Ru}(\text{CO})_5$ -

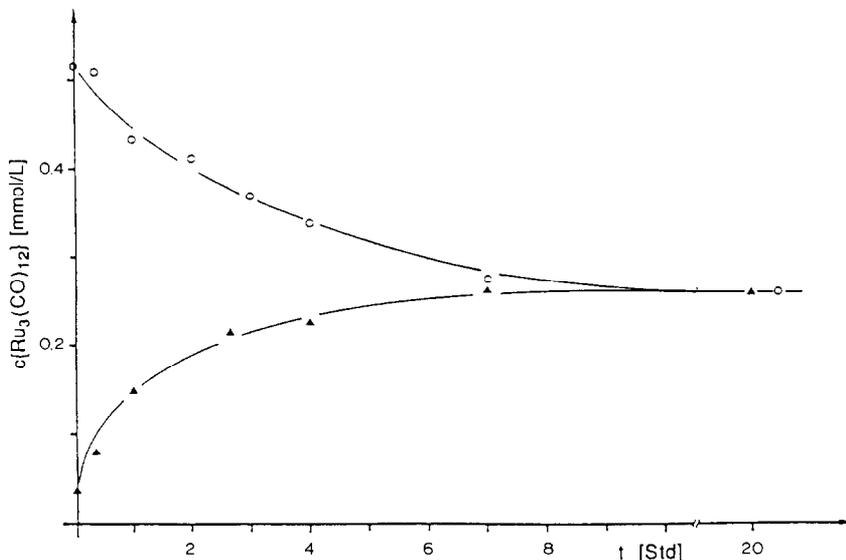


Fig. 1. Equilibrierung des Gleichgewichtes 1 bei 150°C und 13.2 Bar Totaldruck in n-Hexan. Die eingesetzte $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Konzentration beträgt 0.720 mmol/L . Einerseits wurde vom Trimeren (○), andererseits vom Monomeren (▲) das Gleichgewicht eingestellt. Während dem Aufheizen mit wenig CO reagierte bereits ein Teil des Trimeren, so daß die Anfangskonzentration nicht gleich der Eingesetzten ist.

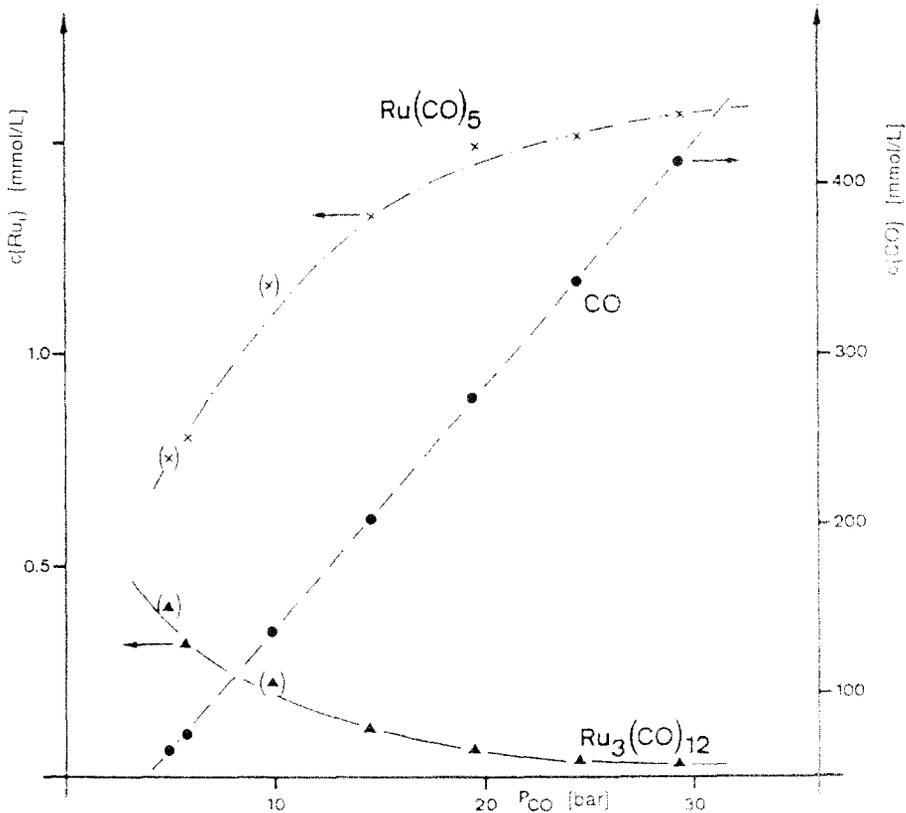


Fig. 2. Die molaren Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$ und CO in n-Hexan bei 150°C in Funktion des CO -Druckes. Die eingesetzte $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -Konzentration beträgt $0,750\text{ mmol/l}$ (bei 25°C), bei den Werten in Klammern $0,800\text{ mmol/l}$.

Konzentrationen ($\leq 2\text{ mmol/L}$) vernachlässigbar klein ist. Der relative Anteil des Monomeren in der Gasphase ist jedoch hoch und spielt eine wichtige Rolle zur Berechnung der Rutheniumbilanz. Dies beeinflusst die Gleichgewichtskonzentrationen der flüssigen Phase, nicht aber die Gleichgewichtskonstante K , was eine voneinander unabhängige Bestimmung der Rutheniumkonzentrationen unabhängig macht.

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten

Die Summe der stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte ist nicht gleich derjenigen der Reaktanden. Deshalb ist die Gleichgewichtskonstante K_c mit einer Einheit behaftet und muss von K_p unterschieden werden. Da aus kinetischen Gründen die meisten Gleichgewichtsmessungen bei hohen Temperaturen (bis 175°C) durchgeführt wurden, konnte das Gleichgewicht aus apparativen Gründen nicht bei diesen Temperaturen gemessen werden. Es wurde deshalb in der bei 30°C gehaltenen Hochdruckinfrarotzelle "eingefroren". Dazu wurden die gemessenen Konzentrationen $c_{\text{exp}}(p, 30^\circ\text{C})$ auf die Autoklaventemperatur ($c_{\text{exp}}(p, T)$) mit Gl. 2 umgerechnet (die Dichten der gesättigten CO -n-Hexan-Lösungen, ρ_m , sind aus [2,9]):

$$c_i(p, T) = c_i(p, 30^\circ\text{C}) \times \rho_m(p, T) / \rho_m(p, 30^\circ\text{C}) \quad (2)$$

- 1) Eingabe der Temperatur, des Total- und Partialdruckes sowie des Molvolumens von n-Hexan
 - 2) Berechnung der Fugazitätskoeffizienten von CO [12]
 - 3) Berechnung des Dampfdruckes von n-Hexan mit Fremdgaseinfluß, $p_{s,Hex}$ [13]
 - 4) Berechnung von $p_{CO}(T)$; 1. Näherung *
 - 5) Berechnung von $x_{CO}(p, T)$; 1. Näherung [10]
 - 6) Berechnung von $p_{s,Hex}$ nach Raoult
 - 7) Berechnung von $p_{CO}(T)$; n -te Näherung
 - 8) Berechnung von $x_{CO}(p, T)$; n -te Näherung [10]
 - 9) $\left| \frac{x_i(n-1)}{x_i(n)} \right| \leq 10^{-3}$? falls nein zu (6)
 - 10) Berechnung von $x_{CO}(p, 30^\circ C)$ [10]
 - 11) Berechnung des scheinbaren Molvolumens von CO in n-Hexan sowie des Molvolumens von n-Hexan [9]
 - 12) Berechnung der Dichten $\rho_m(p, T)$ und $\rho_m(p, 30^\circ C)$ [9]
 - 13) Eingabe der gemessenen Schichtdicke d_{exp} sowie der verschiedenen Extinktionen $E\{Ru_i\}$
 - 14) Berechnung der korrigierten Schichtdicke d_{korr} Gl. 11
 - 15) Berechnung von $c\{Ru_i(p, T)\}$ [mol/L] Gl. 2, 12, 13
 - 16) Berechnung von $c_{CO}(p, T)$ [mol/L] Gl. 14
 - 17) Berechnung der Aktivitätskoeffizienten von CO, $\alpha_{CO}(p, T)$ Gl. 10, 11
 - 18) Berechnung von $x\{Ru_i\}$ Gl. 14
 - 19) Berechnung der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten K_c
 - 20) Berechnung der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten K_x Gl. 3, 4
- * $p_{Gas} = p_{tot} - p_{s,Hex}$.

Schema 1. Diagramm zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten des Gleichgewichtes 1.

Das Gleichgewicht 1 kann anhand der Gleichgewichtskonstanten K_x (berechnet aus den Molenbrüchen) beschrieben werden:

$$K_x = x\{Ru(CO)_5\}^3 / x\{Ru_3(CO)_{12}\} \times x\{CO\}^3 \quad (3)$$

Zur Berechnung von K_a (berechnet aus den Aktivitäten, $a_i = \alpha_i x_i$) müssen die Aktivitätskoeffizienten α_i der einzelnen Spezies bekannt sein. Da die Rutheniumkonzentrationen sehr klein sind ($5 \times 10^{-6} \leq x\{Ru_i\} \leq 3 \times 10^{-4}$), gilt $\alpha\{Ru_i\} = 1$. Die Aktivitätskoeffizienten von CO wurden von Löslichkeitsmessungen [10] nach Connolly und Kandalic [11] berechnet. Somit ist

$$K_a = K_x / \alpha_{CO}^3 \quad (4)$$

Der detaillierte Berechnungsgang ist in Schema 1 dargestellt. Anhand der Schritte 2–9 wurden iterativ der Partialdruck von n-Hexan sowie die CO-Konzentrationen bei den Autoklavenbedingungen berechnet. Die Schritte 10–12 liefern die Dichte (berechnet über die (scheinbaren) Molvolumina) der Lösung sowohl bei den Gleichgewichtsbedingungen (p, T), als auch bei denjenigen der Infrarotzelle ($p, 30^\circ C$). Mittels der Schritte 14–17 wurden sowohl die Molenbrüche und die molaren Konzentrationen der einzelnen Rutheniumspezies, als auch diejenigen des gelösten CO und dessen Aktivitätskoeffizienten berechnet.

Die dadurch ermittelten K_x und K_c -Werte mit den dazu verwendeten Konzentrationen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Die eingangs erwähnten Gleichgewichtskonstanten von Dietler [6] und Baird et al. [7] weichen z.T. sehr stark von den hier beschriebenen Daten ab. Da die

Gleichgewichtseinstellung aber selbst bei höheren Temperaturen sehr langsam verläuft, entsprachen jene Konzentrationen wahrscheinlich nicht denjenigen des Gleichgewichtes.

Die Druckabhängigkeit

In der flüssigen Phase sind prinzipiell alle Gleichgewichtskonstanten nach Gl. 5

$$(\partial \ln K / \partial p)_T = -(\Delta V_R / RT) \quad (5)$$

druckabhängig, wobei ΔV_R das Reaktionsmolvolumen ist. Die anhand von Gl. 5 aus den K_a -Werten (vgl. Tab. 2) ermittelten Reaktionsmolvolumina ΔV_R betragen bei 125 °C 675 ± 47 , bei 150 °C 380 ± 67 und bei 175 °C 139 ± 55 cm³/mol. Wird ΔV_R nach Gl. 6 abgeschätzt und werden die Molvolumina für Ru₅(CO)₁₂ bei 150 °C als

$$\Delta V_R = \sum V_{\text{Produkte}} - \sum V_{\text{Reaktanden}} \quad (6)$$

260 cm³/mol (anhand der Dichte aus Kristallstrukturdaten [14] geschätzt), für CO als 120 cm³/mol [9] und für Ru(CO)₅ ein solches von 200 cm³/mol (dasjenige von Fe(CO)₅ beträgt bei 80 °C 145 cm³/mol [15]) angenommen, resultiert ein Reaktionsmolvolumen von -20 cm³/mol. Das heißt jedoch, daß die oben erwähnten Werte vielmehr experimentell ermittelte Reaktionsmolvolumina ΔV_R^* sind, in denen die Abweichungen des realen zum idealen Verhalten des Mehrkomponenten-Zwei-Phasen-Systems enthalten sind (vgl. später). Die Gründe dieser Differenzen sind Folgende: Zwei der drei am Gleichgewicht teilnehmenden Spezies (Ru(CO)₅ und CO) gehen mit der dritten Potenz in die Gleichgewichtskonstante ein. Deshalb ist diese sehr empfindlich auf irgendwelche Fehler. Trotz der exakten thermodynamischen Handhabung des Zwei-Komponenten-Zwei-Phasen-Systems n-Hexan/CO bleibt eine Unsicherheit bestehen. Unter anderem wurde zwar der Einfluß eines Fremdgases auf den Dampfdruck einer Flüssigkeit mitberücksichtigt [13], die dazu verwendete Gleichung geht aber von der idealisierten Annahme aus, daß sich das Fremdgas darin nicht löst. Abweichungen von den berechneten Partialdrücken wirken sich insbesondere bei kleinen Totaldrücken und höheren Temperaturen stark aus. So beträgt bei 150 °C und einem Totaldruck von 12,7 Bar der CO-Partialdruck 4,9 Bar. Eine potentielle Abweichung um beispielsweise 0,2 Bar (1,6%) bewirkt eine Veränderung des CO-Partialdruckes um 4,1%, was sich in der Gleichgewichtskonstante in der dritten Potenz um 11,3% auswirkt. Bei einer solchen von 0,5 Bar (3,9%) ändert sich der CO-Partialdruck um 10%, was eine Änderung der Gleichgewichtskonstanten um 34% bewirkt. Bleibt diese Unsicherheit des CO-Partialdruckes konstant, verringert sich der prozentuale Fehler mit zunehmendem Druck. Dies drückt sich vor allem in der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten aus und erklärt die Abweichungen des ΔV_R^* Terms von den wirklichen Reaktionsmolvolumina ΔV_R . Hinzu kommt, daß der gemessene Druckbereich aus messtechnischen Gründen klein ($\Delta p < 30$ Bar), und somit sehr empfindlich auf Fehler ist. Die Energiedifferenzen des $p \Delta V_R^*$ -Terms zwischen verschiedenen Drücken sind auch klein. Sie betragen z.B. bei 10 Bar Druckunterschied bei 125 °C nur gerade 0,68 kJ/mol (bei 150 °C 0,38 und bei 175 °C 0,14 kJ/mol) und geben einen weiteren Hinweis auf die Empfindlichkeit der Gleichgewichtskonstanten, insbesondere bezüglich deren Druckabhängigkeit.

Tabelle 2

Experimentell ermittelte und daraus berechnete Daten des Gleichgewichtssystems $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Ru}(\text{CO})_5$. Zur Berechnung vergleiche Schema 1

T (°C)	P_{tot} (Bar)	P_{CO} (Bar)	x_{CO} ($\times 10^2$)	$x_{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}}$ ($\times 10^5$)	$x_{\text{Ru}(\text{CO})_5}$ ($\times 10^5$)	K_x ($\times 10^3$)	α_{CO} ($\times 10^3$)	K_a^a (Mol/l)	[CO] (mMol/l)	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]^b$ (mMol/l)	$[\text{Ru}(\text{CO})_5]^b$ (l/Mol $\times 10^3$)	K_c
100	12.4	9.9	1.94	3.26	20.0	34.0	0.975	36.6	0.132	0.223	1.37	4.98
100	13.6	11.1	2.17	2.78	20.4	30.0	0.975	32.3	0.148	0.191	1.40	4.38
110	14.7	11.5	2.31	2.67	20.1	24.7	0.972	26.8	0.155	0.179	1.35	3.68
110	25.0	21.7	4.33	1.56	28.1	17.5	0.946	20.6	0.294	0.106	1.91	2.57
120	27.2	23.0	4.71	1.55	29.9	16.4	0.937	19.9	0.313	0.103	1.99	2.47
125	14.4	9.8	2.05	3.62	19.3	22.9	0.971	24.9	0.133	0.234	1.25	3.53
125	19.4	14.7	3.08	2.32	24.1	20.6	0.955	23.7	0.201	0.151	1.57	3.16
125	23.0	18.3	3.82	1.42	24.4	18.4	0.947	21.7	0.250	0.0929	1.60	2.82
125	39.0	34.1	7.08	0.153	18.3	11.3	0.904	15.4	0.471	0.0102	1.22	1.70
130	23.0	17.7	3.77	1.42	24.5	19.3	0.944	22.9	0.243	0.0919	1.58	2.99
140	34.0	27.4	6.00	0.609	25.6	12.8	0.906	17.2	0.383	0.0389	1.64	2.01
150	12.7	4.9	1.12	6.68	12.4	20.4	0.984	21.5	0.0678	0.405	0.751	3.36
150	13.5	5.7	1.30	5.21	13.2	20.2	0.982	21.2	0.0786	0.316	0.800	3.34
150	17.7	9.8	2.24	3.76	19.1	16.6	0.964	18.5	0.136	0.229	1.16	2.72
150	22.5	14.5	3.31	1.88	22.0	15.7	0.945	18.7	0.203	0.115	1.35	2.57
150	27.5	19.4	4.42	1.08	24.1	15.1	0.927	19.0	0.273	0.0663	1.49	2.46
150	32.5	24.3	5.53	0.690	24.5	12.5	0.909	16.7	0.343	0.0428	1.51	2.02
150	37.5	29.2	6.63	0.477	25.0	11.3	0.890	16.0	0.414	0.0298	1.56	1.80
160	29.4	19.8	4.69	1.35	24.4	10.4	0.911	13.7	0.283	0.0814	1.47	1.72
175	21.0	8.7	2.20	4.80	18.1	11.7	0.948	13.8	0.126	0.275	1.04	2.05
175	22.1	9.7	2.47	4.17	19.1	11.1	0.934	13.7	0.142	0.239	1.10	1.94
175	27.1	14.6	3.70	2.38	22.7	9.69	0.906	13.0	0.213	0.137	1.31	1.68
175	37.0	24.2	6.14	0.993	26.2	7.86	0.847	13.0	0.358	0.0579	1.53	1.53

^a Berechnet nach Gl. 4. ^b Die experimentell ermittelten Rutheniumkonzentrationen wurden auf die Autoklavenbedingungen (p , T) umgerechnet.

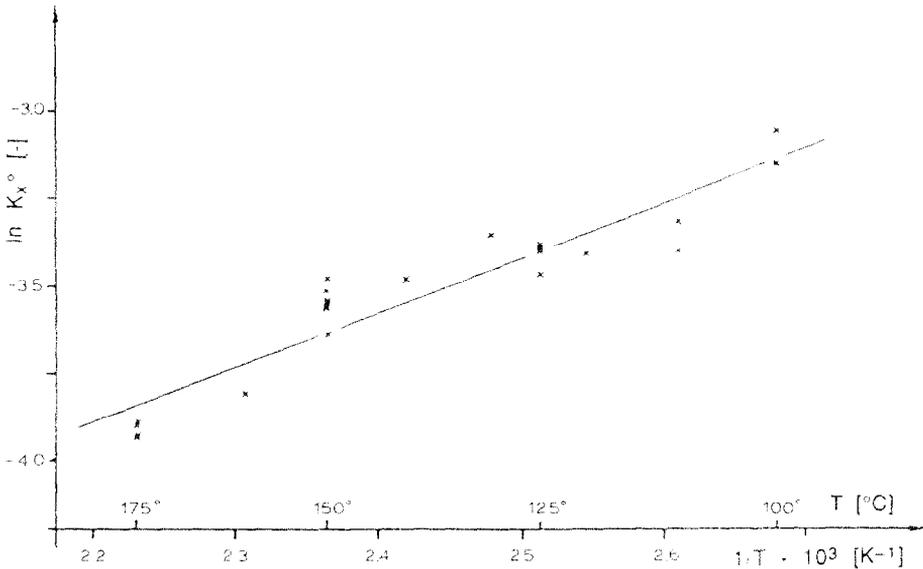


Fig. 3. Die auf einen Referenzdruck von 1 Bar extrapolierten Gleichgewichtskonstanten in Funktion der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit eines Gleichgewichtes für einen Referenzdruck p° ist definiert nach

$$-RT \ln K^* = \Delta H_R^* - T \Delta S_R^* = \Delta G_R^* \quad (7)$$

Aus der Druckabhängigkeit der K_x -Werte bei den Temperaturen 125, 150 und 175°C lässt sich mit guter Genauigkeit ein konstanter $\Delta V_R^*/RT$ -Term ermitteln (siehe oben), welcher nach der Gl. 8 beschrieben werden kann:

$$\Delta V_R^*/RT = (2.58 \pm 0.29) \times 10^{-2} \text{ Bar}^{-1} = \text{konstant} \quad (8)$$

Wird dieser Term für den Temperaturbereich von 100 bis 175°C als konstant angesehen, lassen sich die bei verschiedenen Temperaturen und Drücken bestimmten Gleichgewichtskonstanten K_x mittels Gl. 9 auf ein Bar extrapolieren (hier gilt $K_x^\circ = K_a^\circ$ unter der Annahme, daß $\alpha_{CO} = 1$). Dies ist insofern zulässig, da der extrapolierte Bereich (auf ein Bar Totaldruck) nur etwa ein Drittel des Bereiches, in dem die experimentellen Werte liegen (zwischen 10 und 40 Bar Totaldruck), beträgt:

$$\ln K_x^\circ(T) = \ln K_x(p, T) + \Delta V_R^*/RT \times (p_{\text{tot}} - p^\circ) \quad (9)$$

Eine Regression $\ln K_x^\circ$ vs $1/T$ führt zu (T in K):

$$\ln K_x^\circ = \ln K_a^\circ = -7.32 + 1560/T \quad (10)$$

Für den Temperaturbereich von 100 bis 175°C lässt sich somit eine Reaktionsenthalpie ΔH_R° von -13.0 ± 1.1 kJ/mol sowie eine Reaktionsentropie ΔS_R° von -60.8 ± 2.6 J/mol K berechnen. Die Freie Reaktionsenthalpie ΔG° beträgt bei 25°C 5.12 ± 1.31 kJ/mol (bei 150°C 12.8 kJ/mol).

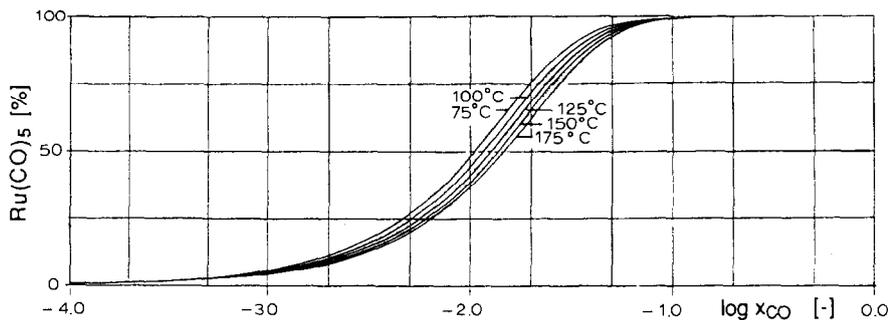


Fig. 4. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung in Funktion der CO-Konzentration (berechnet für $x\{Ru_3(CO)_{12}\}_{tot} = 10^{-4}$).

Die Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung

Die Gleichgewichtskonstante K_a ist bei sehr verdünnten Lösungen (falls $\alpha_i = 1$ auch K_x , K_c und K_m) von den Konzentrationen der einzelnen Spezies unabhängig. Allerdings ändert sich mit der Rutheniumgesamtkonzentration auch die Gleichgewichtszusammensetzung (vgl. Fig. 5) stark, während ein Temperaturanstieg um 50°C oder eine Erhöhung des Druckes um 50 Bar einen relativ kleinen Effekt auf die Zusammensetzung ausübt. So lässt sich eine gewünschte Gleichgewichtszusam-

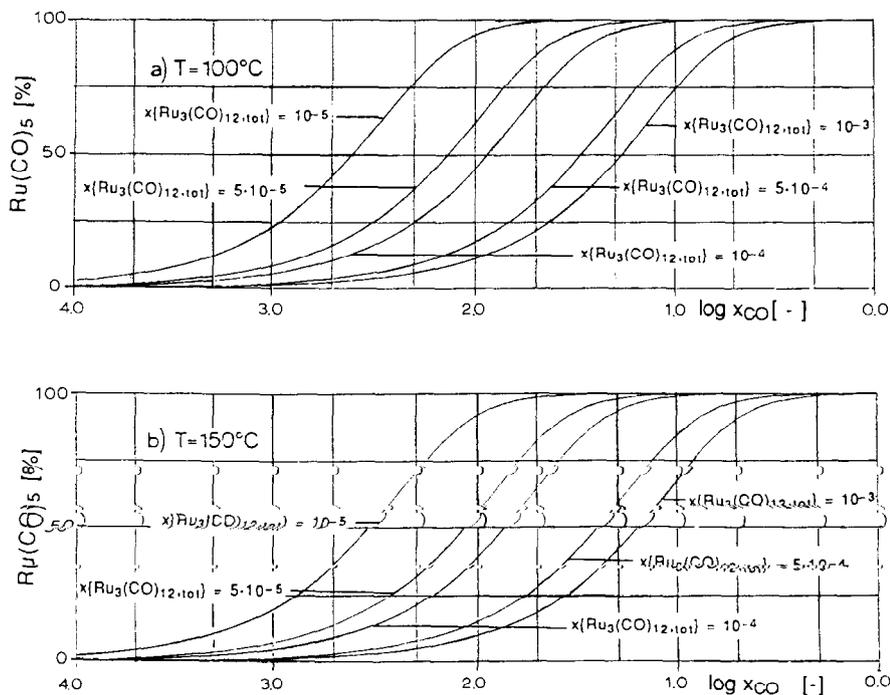


Fig. 5. Abhängigkeit der Gleichgewichtszusammensetzung in Funktion des $Ru_3(CO)_{12}$ -Gesamtmolesbruches ($x\{Ru_3(CO)_{12}\}_{tot}$) in Funktion der CO-Konzentration, berechnet für (a) 100°C und (b) 150°C .

mensetzung bei gegebenem Druck und Temperatur relativ leicht durch Variation der Gesamtrutheniumkonzentration einstellen.

Die Berechnung von $\Delta H_f^\circ\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}$, $\Delta H_{\text{disr}}^\circ\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}$, $D(\text{Ru}-\text{Ru})$ und $D(\text{Ru}-\text{CO})$

Bildungsenthalpien ΔH_f° von Substanzen, die bei Raumtemperatur und -druck stabil sind, können relativ genau mikrokalorimetrisch [16] gemessen werden. Mit der in unserem Laboratorium [17] verwendeten Methode lassen sich auch Bildungsenthalpien von Substanzen, die nur bei höheren Drücken stabil sind, aufgrund des Born-Haber'schen Kreisprozesses ermitteln. Aus $\Delta H_f^\circ\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\}$ [18] und $\Delta H_f^\circ\{\text{CO}\}$ läßt sich eine Bildungsenthalpie von -714 ± 10 kJ/mol für $\text{Ru}(\text{CO})_5$ sowie eine Spaltungsenthalpie $\Delta H_{\text{disr}}^\circ$ von 819 ± 11 kJ/mol (die Standardabweichung rührt hauptsächlich von derjenigen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ her) berechnen. Die daraus abgeleiteten mittleren Bindungsenthalpien $D(\text{Ru}-\text{Ru})$ und $D(\text{Ru}-\text{CO})$ betragen 159 ± 3 und 164 ± 2 kJ/mol.

Die von Behrens [19] anhand massenspektrometrischer Messungen nach zwei verschiedenen Methoden berechneten Bildungsenthalpien für $\text{Ru}(\text{CO})_5$ liegen mit -1053 resp. -812 kJ/mol über derjenigen dieser Arbeit. Die Literaturangaben der Ru-Ru Bindungsenthalpie liegen mit 117 [16], 78 [20] und 65 [21] deutlich niedriger, die Ru-CO Bindungsenthalpie mit 172 [20], 182 [20], 231 und 182 kJ/mol [22*] dagegen oberhalb derjenigen dieser Arbeit. Zur weiteren Diskussion vergleiche Ref. 2.

Schlußfolgerungen

Das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Gleichgewicht zeigte sich komplexer als erwartet. Insbesondere die Bestimmung der Konzentrationen von $\text{Ru}(\text{CO})_5$ und CO stellt eine hohe Anforderung an die Genauigkeit, um exakte Gleichgewichtskonstanten zu erhalten. Zudem erfordert die langsame Kinetik ein Arbeiten bei höheren Temperaturen und dies erschwert die exakte Berechnung der Partialdrücke. Trotzdem konnte die Temperaturabhängigkeit und mit ihr die Reaktionsenthalpie, ΔH_R° , und -entropie, ΔS_R° , mit guter Genauigkeit berechnet werden, obwohl sie klein sind. Zur Berechnung des Reaktionsmolvolumens, ΔV_R° , fehlt neben den oben erwähnten Ungenauigkeiten, auch ein genügend großer Druckbereich.

Im Vergleich zu den Gleichgewichten $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ($\Delta H_R^\circ = -123.5$ kJ/mol) [3] und $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}/\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ ($\Delta H_R^\circ = -58.6$ kJ/mol) [4] ist dasjenige zwischen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}(\text{CO})_5$ nur schwach exotherm ($\Delta H_R^\circ = -13.0$ kJ/mol). Der Grund dafür liegt in der Differenz von Metall-Metall- und Metall-Carbonyl-Bindungsenthalpie [2,17], die bei Rutheniumcarbonylen kleiner ist als bei denjenigen von Cobalt und Rhodium [17].

Experimenteller Teil

Chemikalien

Kohlenmonoxid wurde in unserem Laboratorium bei 280°C durch eine thermisch-katalytische Dehydratisierung von Ameisensäure hergestellt. Kohlendioxid

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

anschließend mit 12%iger Kalilauge herausgewaschen, CO über 3 Å Molekularsieben getrocknet, komprimiert und in Aluminiumgasflaschen aufbewahrt. Mittels Gaschromatographie konnten keine Fremdgase nachgewiesen werden.

Das verwendete n-Hexan (puriss. p.a., $\geq 99.7\%$, Fluka) wurde über einer Na/K-Legierung mit Benzophenon unter Argon zum Rückfluß erhitzt und destilliert.

Dodecacarbonyltriruthenium, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, wurde aus $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals) nach der Methode von Johnson und Lewis [23] hergestellt. Elementaranalyse: C {ber.} 22.54%, C {exp.} 22.37%; H {ber.} 0.0%, H {exp.} 0.08%. IR (in n-Hexan, cm^{-1} ; Extinktionskoeffizienten in L/mol cm, in Klammer): 2060.5 ($25'360 \pm 340$), 2030.7 ($13'730 \pm 220$), 2018.5vw, 2011.8 ($8'300 \pm 200$) und 1971.1vw. ^{13}C -NMR (δ , CD_2Cl_2): 199.7 (s) (Lit. [24]: 199.7 (s)).

Pentacarbonylruthenium, $\text{Ru}(\text{CO})_5$, wurde sowohl thermisch nach Rushman et al. [25], als auch photochemisch [26,27], mit Sonnenlicht hergestellt. Dazu wurde z.B. 150 ml einer an $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 5.53×10^{-4} M n-Hexan Lösung unter CO Atmosphäre in einem Schlenkrohr an der Sonne gerührt (T 35°C). Nach 20 min verschwand die orange Farbe der Lösung ganz. Im IR Spektrum konnten keine Spuren von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ nachgewiesen werden. IR (n-Hexan, cm^{-1} , Extinktionskoeffizienten in L/mol cm, in Klammer): 2037.4 (6570 ± 40), 2002.0 ($8'100 \pm 50$), 1966.0vw.

Apparaturen und Meßgeräte

Die Drücke wurden mit Feinmeßmanometern ($\pm 1\%$) der Firma Manometer AG oder piezoresistiven Druckaufnehmern (± 0.1 Bar) der Firma Keller AG (Winterthur) gemessen (Druckbereiche: 2.5, 10.0, 50.0, 200 und 1000 Bar).

Die Temperaturen wurden mit PT 100-Widerständen ($\pm 0.2\%$) gemessen, geeicht mit Eiswasser.

Die Infrarotspektren wurden auf einem Perkin-Elmer Dispersions-Infrarotspektrophotometer PE983G aufgenommen, angeschlossen an eine "IR-Data-Station 3600". Spektren bei Normaldruck wurden in NaCl- oder KBr-Küvetten gemessen. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten von Lösungsmitteln wurde eine kalibrierte, in der Schichtdicke verstellbare KBr-Küvette verwendet. Die Spektren unter Druck wurden in der von Dietler [6] konstruierten Hochdruckküvette aufgenommen.

Die Bestimmung der Rutheniumcarbonylkonzentrationen

Die Extinktionskoeffizienten von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}(\text{CO})_5$ wurden separat gemessen. Für diejenigen von $\text{Ru}(\text{CO})_5$ wurde zunächst eine exakt bestimmte $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ /n-Hexan Lösung hergestellt, welche anschließend photochemisch ins Monomere umgewandelt wurde (vgl. oben).

Die Schichtdicke wurde bei jeder Hochdruckmessung anhand der n-Hexanbande bei 1136 cm^{-1} ($\epsilon = 2.385 (\pm 4.2 \times 10^{-4}) \text{ dm}^3/\text{mol cm}$, Tangente durch die Extinktionsminima bei 1185 und 1105 cm^{-1}) bestimmt. Für die Versuche in Isooktan wurde die Extinktion der Bande bei 927.5 cm^{-1} ($\epsilon = 2.74 (\pm 1.25 \times 10^{-2}) \text{ dm}^3/\text{mol cm}$, Tangente durch die Extinktionsminima bei 947.5 und 883.0 cm^{-1}) als Referenz genommen. Die Verdünnung der Lösung durch gelöstes CO wurde mit Anwendung der folgenden Gleichung korrigiert (das Molvolumen von n-Hexan, V_{Hex} , ist aus [28], das scheinbare Molvolumen von CO, ϕ_{CO} , aus [2a,9] und die CO-Konzentra-

tion, x_{CO} , aus [10])

$$d_{\text{korrr}} = \left[V_{\text{Hex}}^{1/3} + \left\{ x_{\text{CO}}^2 / (1 - x_{\text{CO}}) \right\} \times \phi_{\text{CO}} \right]^{1/3} \times d_{\text{exp}} \quad (11)$$

Da neben dem n-Hexan auch das darin gelöste Kohlenmonoxid im Meßbereich ($2100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) eine Absorption aufweist, wurden zunächst n-Hexanspektren unter verschiedenen Kohlenmonoxid drücken aufgenommen. Diese Lösungsmittelspektren wurden dann von den aufgenommenen Spektren subtrahiert. Daraus wurden die Extinktionen bei 2060.5 und 2002.0 cm^{-1} bestimmt. Für $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ bei 2002.0 cm^{-1} wurde ein Extinktionskoeffizient von $630 \pm 40\text{ dm}^3/\text{mol}$ verwendet. $\text{Ru}(\text{CO})_5$ absorbiert bei 2060.5 cm^{-1} nicht. Die molaren Konzentrationen wurden dann nach den Gleichungen 12 und 13 berechnet.

$$c\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\}(p, 30^\circ\text{C}) = E_{2060.5} \times d_{\text{korrr}} \times \epsilon\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\} \quad (12)$$

$$c\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}(p, 30^\circ\text{C}) = \frac{E_{2002.0} - c\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\} \times d_{\text{korrr}} \times \epsilon\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}, 2002.0\}}{d_{\text{korrr}} \times \epsilon\{\text{Ru}(\text{CO})_5\}} \quad (13)$$

Um die molaren Konzentrationen bei Meßbedingungen zu erhalten, wurden sie mit dem Quotienten der Dichte bei Apparatebedingungen zu derjenigen der IR-Meßzelle multipliziert (Gl. 2).

Zur Berechnung der Molenbrüche wurden die Carbonylkonzentrationen mit dem Molvolumen der Lösung [9], V_m , multipliziert:

$$x_i = c_i(p, T) \times V_m(p, T) \quad (14)$$

Die Versuchsdurchführung

500 mL einer 0.750 oder 0.800 M $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{n-Hexan}$ Lösung wurden unter Lichtausschluß vollständig gelöst und anschließend in einen zunächst mit Aceton, dann mit n-Hexan gereinigten, ausgeheizten und 3–5 mal evakuierten und mit CO gespülten 690 ml Doppelwandautoklaven eingesogen. Die Lösung wurde mit kleinem CO-Druck (um eine Zersetzung zu $\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}$ zu verhindern) mittels eines vorgeheizten 2000 Watt Regelthermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht und anschließend der gewünschte Totaldruck eingestellt. Um die Zeit für die Einstellung des $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{Ru}(\text{CO})_5$ -Gleichgewichtes bei niedrigerer Temperatur ($100\text{--}125^\circ\text{C}$) zu verkürzen, wurde jeweils von einer ähnlichen Gleichgewichtsmischung, welche bei höherer Temperatur (z.B. 150°C) eingestellt wurde, ausgegangen. Das Gleichgewicht wurde als erreicht betrachtet, wenn über eine längere Zeit mindestens dreimal gleiche Konzentrationen gemessen wurden. Zudem wurde dieses teilweise auch vom Monomeren aus erreicht.

Für die Infrarotmessungen wurde zunächst ein Vorlauf von 10–20 ml genommen. Da die IR-Zelle nicht geheizt wurde (die Temperatur betrug während den Messungen ca. 30°C), wurde darin das Gleichgewichtssystem "eingefroren". Nach der Probeentnahme wurde der dadurch entstandene Druckverlust im Autoklaven durch Aufpressen von CO kompensiert.

Literatur und Bemerkungen

- 1 z.B. (a) J. Falbe (Hrsg.), *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer Verlag, Berlin, 1980; (b) I. Wender und P. Pino (Hrsg.), *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1977.
- 2 R. Koelliker, ETH Dissertation Nr. 8704, 1988.
- 3 G. Bor und U.K. Dietler, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 295.
- 4 F. Oldani und G. Bor, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 309 und 279 (1985) 459.
- 5 F. Piacenti, M. Bianchi, P. Frediani und E. Benedetti, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2759.
- 6 U.K. Dietler, ETH Dissertation Nr. 5428, 1974, p. 97.
- 7 W.R. Hastings, M.R. Roussel und M.C. Baird, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 203.
- 8 R. Koelliker und G. Bor, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2036.
- 9 R. Koelliker und P. Pino, in Vorbereitung.
- 10 R. Koelliker und H. Thies, *J. Chem. Eng. Chem.*, eingeschickt.
- 11 J.F. Connolly und G.A. Kandalic, *J. Chem. Thermodyn.*, 16 (1984) 1129.
- 12 O. Redlich und J.N.S. Kwong, *Chem. Rev.*, 44 (1949) 233.
- 13 G. Kortüm und H. Lachmann, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, Verlag Chemie, Weinheim, 1981 p. 248.
- 14 M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2655.
- 15 *Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie: Eisen-Organische Verbindungen*, Teil B3, Springer Verlag, Berlin, 1979, p. 23.
- 16 J.A. Connor, *Top. Curr. Chem.*, 71 (1977) 71.
- 17 G. Bor, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 543.
- 18 A.K. Baev, J.A. Connor, N.I. El-Saied und H.A. Skinner, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 151.
- 19 R.G. Behrens, *J. Less-Common Met.*, 56 (1977) 55.
- 20 C.E. Houscroft, K. Wade und B.C. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 765.
- 21 R. Rossetti und P.L. Stanghellini, *Inorg. Chim. Acta*, 70 (1985) 121.
- 22 Berechnet aus den beiden Werten von Behrens [19].
- 23 B.F.G. Johnson und J. Lewis, *Inorg. Synth.*, 13 (1972) 92.
- 24 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 655ff.
- 25 P. Rushman, G.N. van Burren, M. Shirallan und R.K. Pomeroy, *Organometallics*, 2 (1983) 693.
- 26 B.F.G. Johnson, J. Lewis und M.V. Twigg, *J. Organomet. Chem.*, 67 (1974) C75.
- 27 J. Malito, S. Makiewicz und A. Poë, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 4335.
- 28 D.E. Stewart, B.H. Sage und W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, 46 (1954) 2529.