

## NOTIZEN

### Reaktionsgeschwindigkeit $r$ der katalytischen Hydrierung ungesättigter Verbindungen M mit $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$ als Funktion der Liganden X und L

Reaction Rate  $r$  of the Catalytic Hydrogenation of Unsaturated Compounds M with  $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$  as a Function of the Ligands X and L

W. STROHMEIER und W. REHDER-STIRNWEISS

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg  
(Z. Naturforsch. **26 b**, 61–62 [1971]; eingegangen am 9. November 1970)

Im Gegensatz zu dem Komplex  $\text{IrX}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$  ist der analoge Rhodiumkomplex  $\text{RhX}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$  kein echter Hydrierungskatalysator, da die Hydrierung erst nach einer Induktionsperiode startet<sup>1</sup>. Es wurde wahrscheinlich gemacht, daß der Komplex in dieser Zeit nach dem Schema (1) mit dem sehr aktiven Katalysator  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{P}\Phi_3)_2$  im Gleichgewicht steht<sup>2</sup>, welcher für die Hydrierung verantwortlich ist<sup>3</sup>.



Bei der Diskussion über den Mechanismus der homogenen Katalyse erhebt sich immer die prinzipielle Frage, ob der eingesetzte „Katalysator“ überhaupt die aktive Komplexverbindung ist oder ein Folgeprodukt, das durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel (z. B. Dissoziation von Liganden) oder den Reaktanden entsteht. Die Beantwortung dieser Frage setzt in jedem Fall die zeitraubende und z. T. sehr schwierige Er-

arbeitung des gesamten Reaktionsmechanismus voraus. Für die praktische Durchführung von homogenen Katalysen ist es daher von Bedeutung, zunächst aufzuzeigen, ob es gewisse allgemeine Anhaltspunkte und Regeln gibt, nach denen abgeschätzt werden kann, wie sich die Reaktivität eines Katalysators  $\text{X}_n\text{MeL}_m$  (X und L = Ligand, Me = Metall) als Funktion der Liganden X und L ändert, ohne in jedem einzelnen Fall den totalen Reaktionsmechanismus zu untersuchen.

Wir haben daher die Reaktionsgeschwindigkeit  $r = \Delta\text{H}_2/\Delta t$  der Hydrierung ungesättigter Verbindungen M als Funktion der Liganden X und L (X = geladener und L = ungeladener Ligand) des Komplexes  $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$  untersucht.

#### Einfluß von X auf $r$

Wie die Tab. 1 zeigt, ist mit Ausnahme von Maleinsäuredimethylester (Nr. 14) die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  für den Rhodanid-Komplex immer kleiner und in den meisten Fällen wesentlich kleiner als für die Cl-Br- und J-Komplexe. Für die ungesättigten Verbindungen M der Nr. 1 bis 9 ist  $r$  für X=Br meist kleiner oder ungefähr gleich dem Wert für X=Cl und mit einer Ausnahme (Nr. 3) ist  $r_{\text{X=J}} < r_{\text{X=Cl}}$ . Für die Substrate der Versuche Nr. 1–9 gilt als angenäherte Regel:  $r$  ist für X=Cl > Br > J > SCN. Diese Regel gilt auch für 1-Hepten bei der tieferen Temperatur  $t=70^\circ$ , bei welcher die Hydrierungskurven über Stdn. verfolgt werden können<sup>4</sup>.

Nr.	ungesättigte Verbindung M	$r \cdot 10^3$ (Mol·l <sup>-1</sup> ·Stde. <sup>-1</sup> ) für $\text{MeX}(\text{CO})\text{L}_2$ als Funktion von						
		Cl	X mit L=PΦ <sub>3</sub>			SCN	PΦ <sub>3</sub>	L mit X=Cl P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>
1	1-Hepten	182	160	Zers.	14,5	182	64	2
2	2-cis-Hepten	62	58	3,2	4,3	62	21	Zers.
3	2-trans-Hepten	11	13	11	6,4	11	7,5	Zers.
4	3-cis-tr-Hepten	71	Zers.	7,5	1,1	71	16	Zers.
5	3-trans-Hepten	31	42	6,2	1,7	31	8,6	~1
6	Cyclohepten	59	32	12	9,5	59	48	~1
7	ω-Bromstyrol	8,5	6,4	6,4	2,1	8,5	5,3	~1
8	Phenylacetylen	28	16	18	5,3	28	8,6	8
9	Hexin *	19	16	11	5,3	19	Zers.	20
10	Styrol	66	116	182	17	66	48	2
11	Cyclooctadien 1–3	60	2,1	4,2	2,1	60	8,6	~1
12	Acrylsäureäthylester	103	20	110	32	103	79	11
13	Fumarsäuredimethylester	182	41	129	20	182	28	4,3
14	Maleinsäuredimethylester	35	59	118	144	35	33	~1

Tab. 1. Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  der Hydrierung ungesättigter Verbindungen M mit  $\text{RhX}(\text{CO})\text{L}_2$  als Funktion von X und L.  $[\text{Ka}] = 2 \text{ mM}$ ;  $[\text{M}] = 0,8 \text{ M}$ ;  $t = 80^\circ$ . Lösungsmittel: Toluol, Zers.: der Komplex wird unter den Reaktionsbedingungen innerhalb weniger Min. zersetzt. \*  $t = 70^\circ \text{C}$ .

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. STROHMEIER, Institut f. Physikal. Chemie d. Univ. Würzburg, D-8700 Würzburg, Markusstr. 9–11.

<sup>1</sup> W. STROHMEIER u. W. REHDER-STIRNWEISS, Z. Naturforsch. **25 b**, 1480 [1970].

<sup>2</sup> D. EVANS, J. A. OSBORN u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London], Ser. A **1968**, 3133.

<sup>3</sup> W. STROHMEIER, W. REHDER-STIRNWEISS u. R. FLEISCHMANN, Z. Naturforsch. **25 b**, 1481 [1970].

<sup>4</sup> W. STROHMEIER u. W. REHDER-STIRNWEISS, J. organomet. Chem. **18**, P 28 [1969].

Für die Verbindungen der Versuche Nr. 10–14 kann keine eindeutige Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  von  $X = \text{Cl, Br und J}$  festgestellt werden.

#### Einfluß von $L$ auf $r$

Wie die Tab. 1 zeigt, ist die Abhängigkeit von  $r$  als Funktion der Liganden  $L$  eindeutig. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  ist in allen Fällen für  $P\Phi_3 > P(C_6H_{11})_3 > P(O\Phi)_3$ .

Diese ersten Versuche zeigen, daß es möglich ist, rein phänomenologisch eine gewisse Gesetzmäßigkeit zwischen der Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit  $r$  und der Variation der Liganden  $X$  und  $L$  eines Komplexes, der katalytische Aktivität besitzt, aufzuzeigen.

#### Experimentelles

Die Komplexe  $\text{MeX}(\text{CO})L_2$  wurden nach bekannten Verfahren hergestellt<sup>5–8</sup>. Die Apparatur und die Methode der Hydrierung wurde bereits mitgeteilt<sup>9</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit  $r = \Delta H_2 / \Delta t$  ist der Wert zu

Beginn der Hydrierung ( $\Delta H_2 = H_2$ -Aufnahme bis zu 5% Umsatz).

Um vergleichbare Werte zu erhalten, wurde die Lösung des Katalysators und Substrates in Toluol unter  $N_2$  5 Stdn. bei  $90^\circ\text{C}$  gerührt (voraktiviert), die Lösung auf die Reaktionstemperatur gebracht, der Rührer abgestellt,  $N_2$  durch  $H_2$  verdrängt und der Rührer ange stellt. Die Hydrierung setzte dann sofort ein. Die Hydrierungskurven ( $\Delta H_2$  gegen  $t$ ) waren reproduzierbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>5</sup> L. VALLARINO, J. chem. Soc. [London] 1957, 2287, 2473.

<sup>6</sup> W. HIEBER, H. HEUSINGER u. O. VOHLER, Chem. Ber. 90, 2425 [1957].

<sup>7</sup> J. H. MCCLEVERTY u. G. WILKINSON, Inorg. Syntheses VIII, 214.

<sup>8</sup> J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London], Ser. A 1966, 1711.

<sup>9</sup> W. STROHMEIER u. TAKERU ONODA, Z. Naturforsch. 24b, 461 [1969].

## Die Struktur der Phasen $\text{LiCo}_2\text{Ge}$ und $\text{LiNi}_2\text{Sn}$

The Structure of the Phases  $\text{LiCo}_2\text{Ge}$  and  $\text{LiNi}_2\text{Sn}$

A. MEWIS und H.-U. SCHUSTER

Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 26 b, 62 [1971]; eingegangen am 24. Oktober 1970)

Über ternäre Lithiumverbindungen des Nickels mit den Elementen Silicium und Germanium haben wir bereits berichtet<sup>1</sup>. Weitere Untersuchungen haben zu der Darstellung der Phasen  $\text{LiCo}_2\text{Ge}$  und  $\text{LiNi}_2\text{Sn}$  geführt.  $\text{LiCo}_2\text{Ge}$  konnte durch Umsetzen der binären Kobaltverbindung  $\text{Co}_2\text{Ge}$  mit Lithiummetall im Tantaltiegel bei  $900^\circ\text{C}$  unter Argon,  $\text{LiNi}_2\text{Sn}$  durch Tempern der Elemente bei  $800^\circ\text{C}$  und anschließendes Abschrecken röntgenrein erhalten werden.  $\text{LiCo}_2\text{Ge}$  liegt, auf diese Weise dargestellt, als gelbbraunes, metallisch glänzendes Kristallpulver,  $\text{LiNi}_2\text{Sn}$  als messinggelber Sinterregulus vor. Beide Phasen werden durch Luftfeuchtigkeit nur langsam hydrolysiert.

Zur Analyse wurden die Phasen in Königswasser gelöst. Während die Bestimmung des Kobalts, Nickels und Zinns gravimetrisch erfolgte, wurde der Lithiumgehalt flammenphotometrisch ermittelt. In Tab. 1 sind die Analysenergebnisse zusammengestellt.

	Gehalt in Gew.-%					
	Li		Co		Ge	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{LiCo}_2\text{Ge}$	3,51	3,4	59,71	59,7	36,78	—
	Li		Ni		Sn	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{LiNi}_2\text{Sn}$	2,85	3,0	48,31	47,6	48,83	48,6

Tab. 1. Analysenergebnisse.

Die Indizierung der Debye-Scherrer- und Diffraktometraufnahmen ergab kubische Symmetrie. Die Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometraufnahmen bestimmt, die Dichten wurden pyknometrisch mit Petroleum als Sperrflüssigkeit ermittelt. Zur Kristallstrukturbestimmung wurden planimetrierte Diffraktometer-Intensitäten verwendet; die kristallographischen Daten sind in Tab. 2 aufgeführt.

	$\text{LiCo}_2\text{Ge}$	$\text{LiNi}_2\text{Sn}$
Gitterkonstanten [Å]	5,67 <sub>3</sub>	5,96 <sub>3</sub>
Raumgruppe	$O_h^2 - Fm3m$	$O_h^2 - Fm3m$
Dichte ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )		
exp.	7,02	7,49
theoret.	7,18	7,61
Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	4	4
$R_T$ -Wert	0,06	0,08

Tab. 2. Kristallographische Daten der Phasen  $\text{LiCo}_2\text{Ge}$  und  $\text{LiNi}_2\text{Sn}$ .

Es liegt folgende Atomverteilung vor:

4 Ge (bzw. 4 Sn) in (a) 0 0 0  
 4 Li in (b)  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   
 8 Co (bzw. 8 Ni) in (c)  $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$   $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$   $\frac{3}{4}$   $\frac{3}{4}$ .

$\text{LiCo}_2\text{Ge}$  und  $\text{LiNi}_2\text{Sn}$  sind isotyp mit  $\text{LiNi}_2\text{Si}$  und  $\text{LiNi}_2\text{Ge}$ <sup>1</sup> sowie den analog zusammengesetzten Kupferphasen  $\text{LiCu}_2\text{Si}$  und  $\text{LiCu}_2\text{Ge}$ <sup>2</sup>. Beide Phasen haben ein sehr enges Homogenitätsgebiet.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen, dem Rechenzentrum der Universität Kiel für die Gewährung von Rechenzeit.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. HANS-UWE SCHUSTER, Institut für anorganische Chemie der Universität, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.

<sup>1</sup> H.-U. SCHUSTER u. A. MEWIS, Z. Naturforsch. 24b, 1190 [1969].

<sup>2</sup> H.-U. SCHUSTER, D. THIEDEMANN u. H. SCHÖNEMANN, Z. anorg. allg. Chem. 370, 160 [1969].