

- graphische Trennung (Silicagel, Akt. I, $l=5$ cm, $\varnothing=25$ mm, Elutionsmittel n -Hexan/ CH_2Cl_2 5:1) des in 10 mL CHCl_3 gelösten Rückstandes ergibt als zweite Fraktion reines 2. Ausbeute 78 mg (7%).
- [6] H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem. 95* (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 154.
- [7] D. Seyferth, H. P. Withers Jr., *Organometallics 1* (1982) 1294; E. Lindner, G. A. Weiss, W. Hiller, R. Fawzi, *J. Organomet. Chem. 255* (1983) 245.
- [8] MS (70 eV): m/z 440 (M^+), 173 (PSMn_2^+). - IR (n -Hexan): 2124 m, 2071 m, 2064 s, 2038 vs, 2023 s- v , 1999 m-s, 1978 s- v , 1955 s (CO); (KBr): 2970 vw, 2930 vw, 1422 w, 1412 w, 1288 vw, 884 m, 866 w-m (CH_3); 707 cm^{-1} m (PC). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. TMS): $\delta=2.13$ (d, $^3J_{\text{HP}}=6.4$ Hz, CH_3). - $^{31}\text{P}[^1\text{H}]\text{-NMR}$ (CH_2Cl_2 , rel. 85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta=21.6$.

Röntgen-spektroskopische Untersuchungen der Oberfläche von Co-Mo-Al₂O₃-Katalysatoren für die Hydrodesulfurierung

Von P. R. Sarode, G. Sankar, A. Srinivasan, S. Vasudevan, C. N. R. Rao* und J. M. Thomas*

Obwohl man in den letzten Jahren die Co-Mo-Al₂O₃-Katalysatoren, die zur hydrierenden Entschwefelung (Hydrodesulfurierung) verwendet werden, verschiedentlich untersuchte^[1], ist man von einer genauen Kenntnis des Katalysators noch weit entfernt. Deshalb studierten wir mit Röntgen-spektroskopischen Methoden sulfurierte Co-Mo-Katalysatoren auf Al₂O₃-Trägern und entsprechende oxidative Vorstufen, wobei die Zusammensetzungen über einen weiten Bereich variiert wurden; daneben untersuchten wir als Modellverbindungen Oxide und Sulfide von Cobalt und Molybdän sowie einige Proben Co-MoS₂. Wir fanden, daß die Katalysatoren an den Oberflächen oktaedrisch koordinierte Co^{II}- und Mo^{IV}-Sulfide enthalten; ferner deuten unsere Befunde auf das Vorliegen von Disulfidbindungen, die bei der Hydrodesulfurierung eine wichtige Rolle spielen könnten.

Co-Mo-Al₂O₃-Vorläufer mit einem Co:Mo-Verhältnis zwischen 3:12 und 6:12 zeigen Röntgen-photoelektronenspektroskopisch Mo(3d_{5/2})-Bindungsenergien (232.3 ± 0.1 eV) und eine 3d-Spin-Bahn-Aufspaltung von 3.1 ± 0.1 eV, was für Mo^{VI}-Spezies charakteristisch ist. Die Co(2p_{3/2})-Bindungsenergie von 781.7 ± 0.1 eV und die Spin-Bahn-Aufspaltung von 16.0 ± 0.1 eV deuten zusammen mit der Satellitenstruktur 6.2 eV neben dem Hauptpeak darauf hin, daß Cobalt als Co^{II} vorliegt. Die durch „X-ray Absorption Near Edge Structure“ (XANES)-Spektroskopie bestimmten Übergangsenergien ähneln denen von Co^{II}- und Mo^{VI}-Oxiden. Die Peaks der $1s \rightarrow nd$ -Übergänge zeigen, daß in diesen oxidischen Vorstufen die Co-Atome tetraedrisch und die Mo-Atome oktaedrisch koordiniert sind. Dies konnte durch „Extended X-ray Absorption Fine Structure“ (EXAFS)-Spektroskopie an Proben mit einem Co:Mo-Verhältnis von 4:12 und 6:12 bestätigt werden; mit dieser Methode fand man Co-O- und Mo-O-Abstände von ca. 2.0 bzw. 1.8 Å (Vergleichswerte von CoO und MoO₃: 2.12 bzw. 1.86 Å).

Sulfidische Co-Mo-Al₂O₃-Katalysatoren mit Co:Mo-Verhältnissen zwischen 2:12 und 12:12 ergaben Mo(3d_{5/2})- und Co(2p_{3/2})-Bindungsenergien von 228.9 ± 0.1 eV bzw. 778.8 ± 0.1 eV, die für Mo^{IV} bzw. Co^{II} charakteristisch sind. Das Co^{II}-Spektrum hat keine Satelliten. Neben den

Mo^{IV}- und Co^{II}-Banden enthalten die Röntgen-PE-Spektren der sulfidischen Katalysatoren auch Banden der oxidischen Vorstufen (Mo^{VI}- und Co^{II}-Oxide). In den Röntgen-PE-Spektren der sulfidischen Proben nimmt das S(2p):Mo(3d)-Intensitätsverhältnis mit steigender Co-Konzentration zu; das Gleiche gilt für das Mo(3d):Al(2p)-Intensitätsverhältnis, ein Befund, der bei den oxidischen Vorstufen nicht auftritt.

Die XANES-spektroskopischen Daten deuten auf oktaedrische Koordination der Co- und Mo-Atome in den sulfidischen Katalysatoren hin; die Übergangsenergien ähneln denen von CoS und MoS₂. Durch EXAFS-Spektroskopie lassen sich die Ergebnisse bestätigen: Die Co-S- und Mo-S-Abstände betragen 2.32 bzw. 2.29 Å (Vergleichswerte von CoS, (NH₄)₂MoS₄ und MoS₂: 2.39, 2.18 bzw. 2.41 Å).

Wir haben die Oberflächen-Spezies zweier sulfidischer Katalysatoren (Co:Mo = 4:12 und 8:12) bestimmt, indem wir bekannte PE-Wirkungsquerschnitte verwendeten und vom Vorliegen von Mo^{IV} und Co^{II} ausgingen. Es ergab sich ein „Überschuß“ an Schwefel: Die Oberflächenzusammensetzung der beiden Proben war durch die Summenformeln CoMo₆S₂₂ bzw. CoMo₂S₁₀ zu beschreiben. Unter der Annahme, daß der überschüssige Schwefel als Disulfid vorliegt, lassen sich beide Spezies mit der allgemeinen Formel CoMo_{2n}(2n+3)S₂²⁻(2n-2)S²⁻ charakterisieren.

Einige unserer Befunde sind in Einklang mit früheren Ergebnissen^[2-4]; erst von uns erkannt und bemerkenswert ist jedoch die mögliche Anwesenheit von S₂²⁻-Ionen an der Oberfläche von Hydrodesulfurierungskatalysatoren. Da Co und Mo als 2⁺- bzw. 4⁺-Ionen oktaedrisch koordiniert vorliegen, nehmen wir an, daß Co, das sich an den Kanten von MoS₂-Schichten^[5] befindet, die Bildung der Disulfidbrücken begünstigt. Das Disulfid-Ion wäre stabilisiert, da das Mo(d₂²)-Band energetisch über dem S₂²⁻(3p⁶)-Band liegt^[6]. Das S₂²⁻(3p⁶)-Band überlappt mit dem höchsten d-Band von Elementen der 8. Nebengruppe wie Cobalt. Kationen dieser Elemente bilden keine starken π -Bindungen, wie sie in MoS₂ existieren, sondern fördern die Entstehung von Disulfidbrücken. Diese Disulfidbrücken könnten bei der Hydrodesulfurierung eine Rolle spielen.

Eingegangen am 29. November 1983 [Z 638]

- [1] P. Ratnaswamy, S. Sivasankar, *Catal. Rev. (Sci. Eng.) 22* (1980) 401.
 [2] K. S. Chung, F. E. Massoth, *J. Catal. 64* (1980) 332.
 [3] B. S. Clausen, H. Topsoe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. A. Nielsen, F. Christensen, *J. Phys. Chem. 85* (1981) 3868.
 [4] H. Topsoe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal. 68* (1981) 433.
 [5] T. A. Pecarano, R. R. Chiannelli, *J. Catal. 67* (1981) 430.
 [6] J. B. Goodenough in Proc. 4th Int. Conf. on Chemistry of Molybdenum, Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI, USA 1982.

Herstellung und Kristallstruktur von CuCo(CO)₄: ein Carbonylheterometallkomplex mit Cu₄Co₄-Ring**

Von Peter Klüfers*

Bei Strukturuntersuchungen an Verbindungen des Typs E[Co(CO)₄]_n wurden für $n \geq 2$ (E = Zn, Hg, In, Bi) im Kri-

[*] Dr. P. Klüfers

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung, Nordrhein-Westfalen, unterstützt.

[*] Prof. Dr. C. N. R. Rao, Dr. P. R. Sarode, G. Sankar, Dr. A. Srinivasan
Solid State and Structural Chemistry Unit
Indian Institute of Science
Bangalore-560012 (Indien)

Prof. Dr. J. M. Thomas, Dr. S. Vasudevan
Department of Physical Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (England)

stall monomere Moleküle mit E-Co-Bindungen gefunden, in denen E normalvalent und koordinativ gesättigt ist^[1]. Für $n=1$ (E = Alkalimetall, Ti¹⁺) liegen Strukturparameter von ionisch aufgebauten Verbindungen $E^{\oplus}[\text{Co}(\text{CO})_4]^{\ominus}$ ohne kurze E-Co-Abstände vor^[2] sowie auch von $\text{AgCo}(\text{CO})_4$ 2, einer Verbindung mit Ag-Co-Bindungen, in der die koordinative Sättigung der Ag-Atome in tetrameren Molekülen mit ebenem Ag_4Co_4 -Ring erreicht wird^[3].

Es gelang nun, das leichtere Homologe $\text{CuCo}(\text{CO})_4$ 1 durch Umsetzung von $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Tetrahydrofuran mit salzsaurer CuCl -Lösung (Molverhältnis 1:1) herzustellen und seine Struktur aufzuklären^[4].

Orangefarbene, monokline Kristalle von 1 enthalten tetramere Moleküle (Symmetrie C_2). Die Seiten eines planaren, angenähert quadratischen Vierecks aus Cu-Atomen sind durch $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Tetraeder überbrückt, deren den Cu-Atomen zugewendete Kante durch die Bildung von Cu-Co-Bindungen stark verlängert ist. Im so gebildeten Cu_4Co_4 -Ring treten einander gegenüberliegende Co-Atome gleichsinnig aus der Cu_4 -Ebene hervor (48.5(1) und $-68.3(1)$ pm). Je sieben CO-Gruppen ordnen sich ober- und unterhalb des Metallacyclus zu zwei Lagen, die Fragmente von Schichten in einer dichtesten Kugelpackung darstellen; die restlichen zwei CO-Gruppen eines Moleküls (CO' -Gruppen) befinden sich zwischen diesen (CO)-Schichten (Abb. 1 und 2).

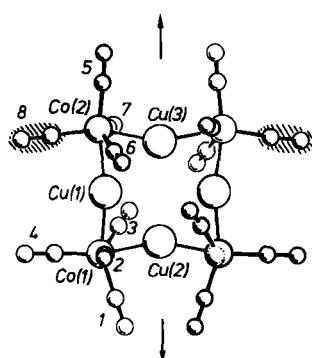


Abb. 1. Molekülstruktur des Bimetallkomplexes 1 im Kristall. Atomabstände [pm] im Schweratomgerüst: Co(1)–Cu(1) 237.2(10), Co(1)–Cu(2) 236.0(3), Co(2)–Cu(1) 236.4(9), Co(2)–Cu(3) 236.5(7), Cu(1)–Cu(2) 273.1(4), Cu(1)–Cu(3) 270.3(4). Winkel [°] im Cu_4Co_4 -Ring an: Co(1) 69.65(6), Co(2) 70.55(4), Cu(1) 167.41(4), Cu(2) 158.07(6), Cu(3) 158.42(8). Dick bzw. dünn gezeichnete CO-Gruppen bilden dicht gepackte Schichten ober- bzw. unterhalb der Cu_4 -Ebene. Die sich nicht in die Packung einfügenden zwei CO' -Gruppen sind schraffiert.

Verwandte Verbindungen mit einem Achtring aus alternierend angeordneten Übergangs- und d¹⁰-Elementen sind $[\text{CdFe}(\text{CO})_4] \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ und $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$ 3^[5]. Moleküle mit zentraler Cu_4 -Einheit sind für eine Reihe von Organokupfer(I)-Verbindungen bekannt, die Cu–Cu-Abstände sind hier um ≈ 30 pm kürzer als in 1^[6]. Anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen sollten bei den Organokupfer(I)-Verbindungen keinen nennenswerten Einfluß auf die Molekülstruktur haben^[6], hingegen werden für den Metallacyclus 3 Bindungen zwischen den Hg-Atomen diskutiert.

Ein Strukturvergleich von 1 mit der homologen Silberverbindung 2 ergibt zwei auffällige Unterschiede: Zum einen ist das Metallgerüst in 2 nahezu eben, in 1 hingegen befinden sich die Co-Atome nicht in der Cu_4 -Ebene; zum anderen weichen die $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen in 2 um $\approx 10^\circ$ stärker von der Tetraedergestalt ab als in 1.

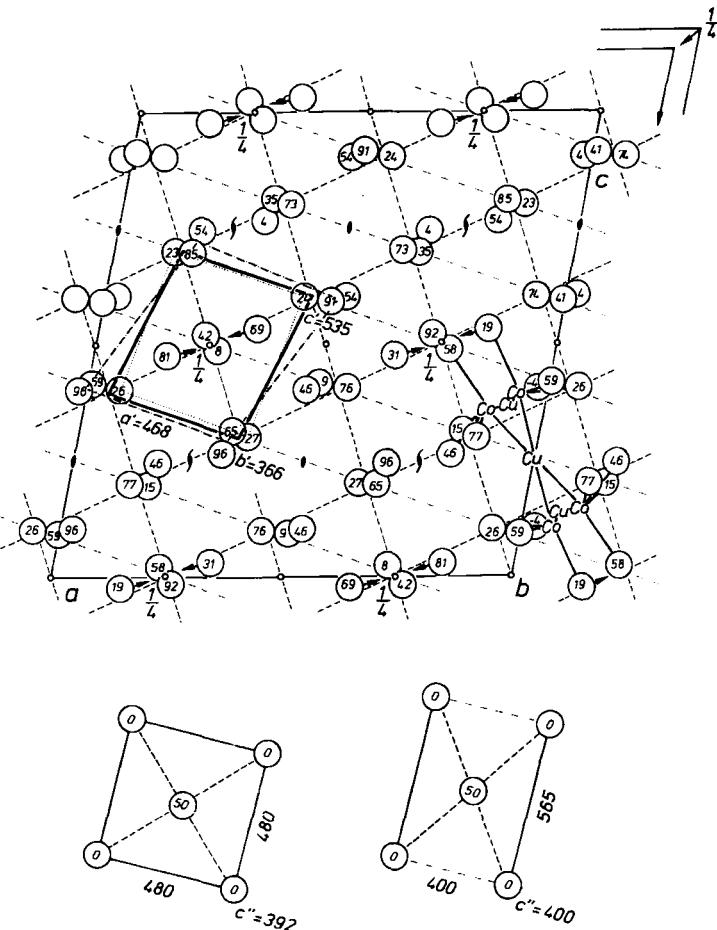


Abb. 2. Oben: Kristallstruktur von 1, Projektion auf (010). Kreise: CO-Gruppen, Kreise mit Pfeil: CO' -Gruppen, angegeben ist $y_{\text{CO}} \cdot 100$, $y_{\text{CO}} = \frac{1}{2}(y_c + y_o)$. ----- Spuren dicht gepackter Schichten, Schichten (201) enthalten die in den Molekülen vorgebildeten Fragmente dicht gepackter CO-Schichten. - - - Verbindungslien zwischen dicht gepackten Teilchen. — Mittlere Subzelle in CO-Packung; $b' = b/3$. - - - Subzelle aus $1\text{CO} + 2\text{CO}'$, Häufigkeit: 1 pro Einheitslänge in [010]. - - - Subzelle aus 2CO , Häufigkeit: 2/b. Um $(0, y, \frac{1}{2})$ ist ein vollständiges Molekül angedeutet. - Unten: Abmessungen in pm von mit der mittleren Subzelle volumengleichen idealisierten Zellen. Links: Tetragonal innenzentrierte Kugelpackung, $c/a = \sqrt{2}/\sqrt{3}$, Raumerfüllung 0.698, Projektion auf (001)_{tet}. Rechts: Kubisch dichteste Kugelpackung, Projektion auf (011)_{kub}, tetragonal innenzentrierte Aufstellung, $c'' = \frac{1}{2}(-a_2, \text{kub} + a_3, \text{kub})$.

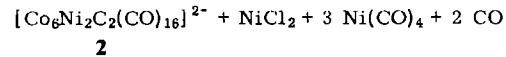
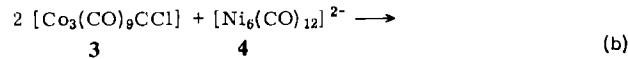
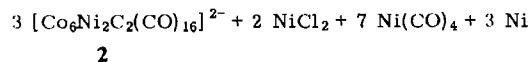
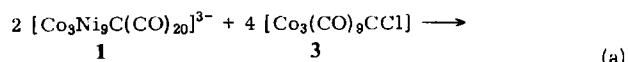
Zur Deutung dieser wahrscheinlich durch die unterschiedliche Größe von Cu- und Ag-Atomen verursachten Effekte sind die Kristallstrukturen zu berücksichtigen. In der Strukturchemie der Tetracarbonylcobaltate $\text{ECo}(\text{CO})_4$ können zwei Bautypen unterschieden werden: Dichte Anordnung von E+4CO mit Co-Atomen in Lücken bei großem E oder dichte Packung von CO-Gruppen allein mit kleinerem E und Co in Lücken^[2]. Während in Kristallen von 2 der erstgenannte Bautyp vorliegt, läßt sich die Kristallstruktur von 1 aus einer stark gestörten, dichten Packung von CO-Gruppen herleiten. Die im Molekül vorgebildeten (CO)-Fragmente dicht gepackter Schichten sind dabei im Kristall Teil dicht gepackter CO-Ebenen. Gestört sind diese Ebenen durch CO' -Gruppen, die paarweise auf eine Position in der dichten Anordnung zusammentreten (Abb. 2). Die aus der Nichtplanarität des Metallacyclus in 1 resultierende Anordnung der Liganden korrespondiert also mit der Anordnung der CO-Gruppen in der Kristallstruktur. Es ist daher zu vermuten, daß beim Packen der Moleküle zum Kristall die beobachtete Nichtplanarität der

Einzelmoleküle wenn nicht hervorgerufen, doch zumindest stabilisiert wird. Ein größerer Einfluß der Kristall- auf die Molekülstruktur wird für die dichter gepackte Kristallstruktur von **2** ($V/Z [10^6 \text{ pm}^3]$: 169.3 bei **1**, 168.6 bei **2**) diskutiert. So wird vermutet^[3], daß auffällige Molekülparameter in der Umgebung der axialen CO-Gruppen, nämlich starke Aufweitung der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Tetraeder ($\angle \text{C}_{\text{ax}}-\text{Co}-\text{C}'_{\text{ax}} = 146.1^\circ$) und ungewöhnliche Abweichung des Winkels $\text{Co}-\text{C}-\text{O}$ von der Linearität (171.4°) nicht als Hinweis auf halbverbrückende Carbonylgruppen zu bewerten seien, sondern als Packungseffekte nur im Kristall auftreten sollten. Die jetzt vorliegenden Parameter von **1**, das mit dem kleineren Cu-Atom diesen Bautyp nicht zu bilden vermag, bestätigen die Vermutung ($\angle \text{C}_{\text{ax}}-\text{Co}-\text{C}'_{\text{ax}} = 136.7^\circ$, $\angle \text{Co}-(\text{C}-\text{O})_{\text{ax}} = 174.1^\circ$).

Eingegangen am 7. Dezember 1983,
in veränderter Fassung am 26. Januar 1984 [Z 650]

- [1] E = Zn: B. Lee, J. Burlitch, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 6362; Hg: G. M. Sheldrick, R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc. A* 1968, 1005; In: W. R. Robinson, D. P. Schussler, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 848; Bi: G. Etzrodt, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2574; P. Klüfers, *Z. Kristallogr.* 156 (1981) 74.
[2] P. Klüfers, *Z. Kristallogr.* 162 (1983) 138; *ibid.*, im Druck.
[3] P. Klüfers, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
[4] C_4CoCuO_4 ($M_r = 234.521$), $\text{C}2/\text{c}$, $Z = 16$, $a = 1578.8(5)$, $b = 1097.0(2)$, $c = 1598(5)$ pm, $\beta = 101.86(6)^\circ$, $\rho_{\text{hei.}} = 2.300 \text{ g/cm}^3$; $\text{MoK}\alpha$ ($\omega - 4/3\vartheta$ -Scan, (Enraf-Nonius CAD4), $+h \pm k \pm l$, $2^\circ \leq \vartheta \leq 27^\circ$, 6110 Reflexe, 2951 unabhängig, davon 2022 mit $|F| \geq 4\sigma(F)$, SHELX, mit 183 verfeinerten Parametern für alle Reflexe $R = 0.071$, $R_w = 0.055$, nur beobachtete Reflexe $R = 0.040$, $R_w = 0.051$. Maximale Restelektronendichte $0.64 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50745, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[5] Cd: R. D. Ernst, T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2091; Hg: W. Gädé, E. Weiss, *Angew. Chem.* 93 (1981) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 803.
[6] Vgl. z. B. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 724.

zu **3** in Tetrahydrofuran (THF) im Molverhältnis 1:2 herstellen. Das Dianion **2** wurde in über 70% Ausbeute als Salz mit verschiedenen tetrasubstituierten Ammonium- oder Phosphonium-Gegenionen isoliert; das Et_4N^+ -Salz wurde aus Aceton/Heptan kristallisiert^[3].



Die Röntgen-Strukturanalyse des Et_4N^+ -Salzes von **2** (Abb. 1)^[4] ergab, daß das Dianion eine kristallographische $\text{C}_1\bar{1}$ - und eine idealisierte $\text{C}_{2h}\text{-}2/\text{m}$ -Symmetrie hat. Das Gerüst des Dianions besteht aus zwei flächenverknüpften trigonal-prismatischen Einheiten; eine Spiegelebene ist durch die Atome Co1 , $\text{Co1}'$, Ni3 und $\text{Ni3}'$ definiert. Das Metallgerüst von **2** gleicht einem Ausschnitt aus einem einfachen hexagonalen Metallgitter, der dadurch stabilisiert wird.

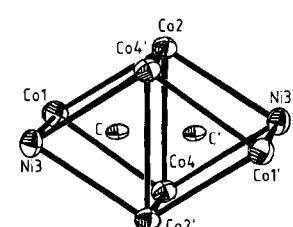
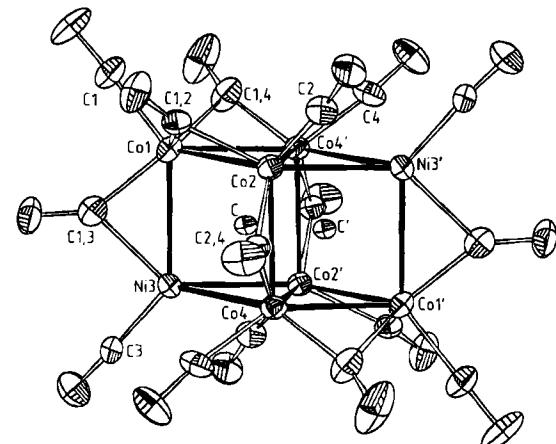


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **2** im Kristall [4]. Komplettes Dianion (oben) und nacktes Metallgerüst mit den beiden interstitiellen C-Atomen (unten). Wichtigste Abstände [Å]: M–M: $\text{Co1}-\text{Co2}$ 2.577(1), $\text{Co1}-\text{Co4}$ 2.528(1), $\text{Co1}-\text{Ni3}$ 2.548(1), $\text{Co2}-\text{Co4}$ 2.775(1), $\text{Co2}-\text{Co4}'$ 2.559(1), $\text{Co2}-\text{Ni3}'$ 2.647(1), $\text{Ni3}-\text{Co4}'$ 2.590(1). – M–C_{Carbido}: $\text{Co1}-\text{C}$ 1.953(5), $\text{Co2}-\text{C}$ 2.048(6), $\text{Ni3}-\text{C}$ 1.885(5), $\text{Co4}-\text{C}$ 2.031(5), $\text{Co2}'-\text{C}$ 2.017(6), $\text{Co4}'-\text{C}$ 2.023(6). – M–CO_{terminal}: $\text{Co1}-\text{C1}$ 1.755(8), $\text{Co2}-\text{C2}$ 1.753(8), $\text{Co4}-\text{C4}$ 1.739(8), $\text{Ni3}-\text{C3}$ 1.774(8). – M–CO_{verbrückend}: $\text{Co1}-\text{C1,3}$ 1.845(8), $\text{Co1}-\text{C1,2}$ 2.371(8), $\text{Co1}-\text{C1,4}$ 2.034(7), $\text{Co2}-\text{C1,2}$ 1.797(8), $\text{Co2}-\text{C2,4}$ 1.956(7), $\text{Ni3}-\text{C1,3}$ 1.967(7), $\text{Co4}-\text{C1,4}$ 1.866(7), $\text{Co4}-\text{C2,4}$ 1.929(7). – C–O: $\text{C1}-\text{O1}$ 1.131(8), $\text{C2}-\text{O2}$ 1.160(8), $\text{C3}-\text{O3}$ 1.117(8), $\text{C4}-\text{O4}$ 1.149(8), $\text{C1,3}-\text{O1,3}$ 1.142(8), $\text{C1,2}-\text{O1,2}$ 1.169(8), $\text{C1,4}-\text{O1,4}$ 1.163(8), $\text{C2,4}-\text{O2,4}$ 1.157(8). – C–C': 1.494(11).

Synthese und Kristallstruktur des Dicarbido-Bimetallclusters $[\text{Co}_6\text{Ni}_2\text{C}_2(\text{CO})_{16}]^{2-}$ **

Von Aurora Arrigoni, Alessandro Ceriotti,
Roberto Della Pergola, Giuliano Longoni*,
Mario Manassero*, Norberto Masciocchi und Mirella Sansoni

Nachdem uns kürzlich die Synthese und die Aufklärung der Struktur des Carbidoclusters $[\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{C}(\text{CO})_{20}]^{3-}$ **1**^[1,2] gelang, konnten wir nun den chemisch verwandten heteronuklearen Dicarbidocluster $[\text{Co}_6\text{Ni}_2\text{C}_2(\text{CO})_{16}]^{2-}$ **2** herstellen und strukturell charakterisieren; im Dianion **2** ist erstmals der Hohlraum eines einfachen hexagonalen Metallgitters mit Carbido-C-Atomen vollständig besetzt.

Der Dicarbidocluster **2** war zuerst IR-spektroskopisch als eines unter mehreren Produkten der Umsetzung von $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}]$ **3** mit $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ **4** (in einem größeren Molverhältnis als es zur Synthese von **1** notwendig ist^[1,2]) nachgewiesen worden. Gezielt ließ sich **2** nach Gl. (a) aus **1** und **3** oder nach Gl. (b) durch langsame Zugabe von **4**

[*] Prof. Dr. G. Longoni, A. Arrigoni, A. Ceriotti, R. Della Pergola
Dipartimento di Chimica Inorganica e Metallorganica
Università di Milano
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni
Laboratorio di Strutturistica della Facoltà di Scienze
Università di Milano
Via G. Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)

** Diese Arbeit wurde vom MPI und dem CNR unterstützt.