

- 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-vs, 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). - $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -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(d_{5/2}²)-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 ≥ 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)