

# Dalla scoperta del nichel tetracarbonile alla sintesi di nanocondensatori molecolari ad elevata nuclearità

From the discovery of nickel tetracarbonyl to the synthesis of high nuclearity molecular nanocapacitors

Іасоро Сіаватті

### **Summary**

After the discovery of nickel tetracarbonyl by Ludwing Mond (1980), for more than three decades, metal carbonyls were far from being firmly categorized as a class of compounds, and they were considered by many as curiosities. Research on metal carbonyls quickly came to end after Mond's death. Around that time the research work of Walter Otto Hieber was initiated. With his remarkable results, metal carbonyls could definitely be described as coordination compounds. In the last decades of the twentieth century, following Hieber's retirement, a lot of fields of the research on mono— and polynuclear metal carbonyl complexes found particular attention. In this personal account high nuclearity metal carbonyl cluster, only a little part of the recent metal carbonyl's research, are remarked. A particular attention is reserved to the work of Paolo Chini recognized by the chemical community as *king of the cluster*.

# **Key words**

Metal carbonyl, cluster, serendipitous syntheses, X-Ray diffraction

#### Riassunto

Lo studio dei composti carbonilici ha contribuito in maniera fondamentale allo sviluppo della chimica odierna intesa come una scienza moderna sempre più interdisciplinare, rivestendo un ruolo di primo piano nel campo industriale e della catalisi, nell'evoluzione delle teorie di legame e del conteggio elettronico presentando risposte che hanno aperto nuovi scenari e quindi nuove domande.

In questo articolo vengono ripercorsi ed inquadrati nel loro contesto storico i contributi più rappresentativi che hanno portato ad avere una visione sempre più consapevole e oggettiva di questa chimica. Particolare attenzione è stata riservata alla chimica dei cluster carbonilici ed in particolare a Paolo Chini riconosciuto dalla comunità scientifica come il *re dei cluster*.

Verso la fine del XIX secolo un artista, di ignota provenienza, rappresentò un viaggiatore chino in un paesaggio terrestre intento nel far capolino attraverso l'orizzonte celeste, simbolo del limite della comprensione umana. L'incisione, nota come l'illustrazione di Flammarion, rappresenta la sete di conoscenza dell'essere umano. Secondo questa rappresentazione la conoscenza scientifica è costituita da eventi ed oggetti familiari mentre l'infinito, all'esterno è inaccessibile all'esperienza diretta. L'incontro di più fattori determinanti quale intuizione, fortuna e perseveranza è stato spesso la chiave di volta per poter varcare tali orizzonti scientifici.

Allo stesso modo, le celebri scoperte dei composti carbonilici sono state un felice connubio tra immaginazione e abilità scientifica, unite ad ottime intuizioni nel proporre esperimenti giusti al momento opportuno.

## Ludwing Mond e la casuale scoperta del nichel tetracarbonile

Per circa cinquanta anni il "carbonile di potassio" è stato considerato e citato come il primo composto carbonilico di formula empirica KCO [1]. Scoperto nel 1834 da Justus von Liebig (1803–1873) facendo reagire monossido di carbonio su potassio fuso venne successivamente identificato essere il sale esaidrossibenzene di potassio.

Nel 1868 M. P. Schützenberger (1829–1897) osservò la formazione di una sostanza dall'aspetto flocculente facendo passare, in un tubo di vetro, una corrente costituita da una miscela di cloro e monossido di carbonio su nero platino ad una temperatura di 240-250 °C [17]. Tentativi di purificazione, mediante sublimazione e cristallizzazione frazionata, favorirono l'isolamento di Pt(CO)Cl<sub>2</sub> e Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Schützenberger notò che i due prodotti erano facilmente interconvertibili: con un modesto riscaldamento (circa 150 °C) e sotto pressione di monossido di carbonio la miscela veniva convertita interamente in Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> che a sua volta degradava in Pt(CO)Cl<sub>2</sub> se riscaldata alla temperatura di 250 °C. Passarono diverse decadi prima di poter confermare che il composto monocarbonilico fosse un dimero correttamente formulabile come Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Questi sono i primi tentativi di approccio alla chimica dei composti carbonilici che si manifestarono come episodi isolati cui non seguirono rivelanti sviluppi scientifici. Paradossalmente il composto chiave che ha aperto la via ad uno studio sistematico di questa classe di composti fu il risultato di un'esperienza del tutto casuale.

Nel 1890 Ludwig Mond (1839–1909) e i suoi collaboratori Carl Langer e Friedrich Quincke annunciarono la scoperta del nichel tetracarbonile Ni(CO)<sub>4</sub> le cui suggestive vicende meritano un'approfondita descrizione [13]. Mond era interessato alla produzione di cloro direttamente dal cloruro di ammonio, ottenuto come prodotto di scarto del processo Solvay. I promettenti studi eseguiti in laboratorio manifestarono da subito alcune difficoltà su scala industriale. In particolare l'impianto prevedeva l'utilizzo di valvole di scambio per far passare, in maniera alternata, vapori di cloruro di ammonio e aria calda [14]:

Su scala di laboratorio queste valvole di nichel lavoravano perfettamente, ma quando le applicai su scala industriale trovai che venivano intaccate e molto presto perdevano tenuta. La superficie si ricoprì di un crosta nera, la quale, dopo analisi, fu trovata contenere carbonio.

Inizialmente la fonte di carbonio sembrava essere misteriosa, l'unica differenza nello scale-up risiedeva nella purezza della CO<sub>2</sub> utilizzata

1. Dopo la sintesi, Schützenberger abbandonò la ricerca sui composti carbonilici interessato allo studio delle proprietà dei colororanti e alla produzione di acetato di cellulosa.

per espellere tutti i vapori di cloruro di ammonio prima del passaggio dell'aria:

Su scala ridotta espellevamo l'ammoniaca fuori dall'apparato prima di aggiungere aria calda utilizzando CO<sub>2</sub> pura mentre, su scala industriale usavamo il gas, proveniente dal forno di decomposizione della calce, che conteneva impurezze di CO.

I successivi studi evidenziarono che l'azione corrosiva del monossido di carbonio si manifestava in maniera esclusiva solo quando venivano utilizzate valvole in nichel. Il problema industriale era risolto, sarebbe bastato sostituire le valvole con altre di diverso materiale. Mond andò oltre studiando attentamente il fenomeno nel tentativo di far luce sulla sua natura. Da qui iniziarono una serie di studi al fine di sfruttare il fenomeno per la purificazione dell'idrogeno dal monossido di carbonio, un'altra problematica industriale di cui si stava occupando con Carl Langer. Inizialmente le prove venivano condotte riscaldando a 400 °C sotto pressione statica di CO. Nell'esperimento che vide la scoperta del nichel tetracarbonile si decise di raffreddare l'apparato mediante l'ausilio di una corrente di CO che, a causa della sua tossicità, venne immediatamente bruciato in torcia [14]:

Con nostra sorpresa scoprimmo che, mentre l'apparato si stava raffreddando, la fiamma del fuggente gas divenne luminosa e aumentò in luminosità quando la temperatura scese sotto i 100°. Su un piatto freddo di porcellana messo in questa fiamma luminosa, si depositarono macchie metalliche...riscaldando il tubo di uscita del gas ottenemmo uno specchio metallico, mentre la luminosità scomparve.

Al fine di isolare e ottenere in maniera quantitativa la "curiosa sostanza" in un opportuno apparecchio progettato da Langer [15], il nichel metallico venne fatto reagire con CO ad una temperatura di circa 50–100 °C. Successivamente il Ni(CO)<sub>4</sub> così formato veniva spillato o degradato in un decompositore per generare di nuovo nichel metallico. A fronte dell'elevata volatilità del composto metallico, il cui punto di ebollizione è di circa 43 °C, Lord Kelvin dichiarò con ammirazione che Mond era riuscito a dare "le ali ai metalli". Gli interessanti risultati ottenuti da Mond suscitarono molto entusiasmo nella comunità scientifica, nei successivi anni si cercò di ottenere

nuovi composti carbonilici utilizzando altri metalli attraverso la messa a punto di nuove vie sintetiche.

Nel 1891 Mond e M. Berthelot, in maniera indipendente, annunciarono la scoperta del ferro pentacarbonile la cui sintesi, analoga a quella del nichel tetracarbonile, prevedeva l'utilizzo di CO alla pressione di circa 20 atm. La riluttanza degli altri metalli nel formare composti carbonilici deluse inizialmente le aspettative portando ad una generale disaffezione. La prerogativa del nichel, nel formare in condizioni blande il corrispondente composto carbonilico, costituì il punto di forza per la messa a punto del processo Mond attraverso il quale era possibile ottenere nichel ad elevata purezza dai relativi minerali.

Dopo la morte di Mond le ricerche e gli studi riguardanti i metallo carbonili subirono una brusca battuta di arresto. A cavallo tra il 1927/1928 la scarsa attenzione ricevuta dalla scoperta del  $Cr(CO)_6$  e del  $W(CO)_6$  testimonia un generale disinteresse della comunità scientifica [12]. Bisognava "superare la paura" dell'occuparsi di sostanze che sembravano così difficili da sintetizzare, isolare e caratterizzare.

#### L'immenso lavoro di Walter Hieber

Nello stesso biennio iniziano ufficialmente gli studi del professor Walter Otto Hieber (1895–1976), pioniere dei composti carbonilici. Il suo impareggiabile contributo è documentato dall'impressionante numero di pubblicazioni, molte delle quali rappresentano pietre miliari sia in campo accademico che industriale. Quando Hieber condusse il suo primo esperimento sul Fe(CO)<sub>5</sub> (1927) il numero dei composti carbonilici conosciuti in letteratura erano pochi ma più che sufficienti per poter iniziare a "costruire della chimica" intorno a loro, razionalizzandone le proprietà chimico–fisiche. Per quanto le caratteristiche peculiari esibite da questa classe di composti avessero richiamato da subito un interesse generale, nessuno aveva condotto studi sistematici sulla loro reattività. In questo clima di incertezza e di dubbi, fu necessaria la genialità di Hieber per registrare un radicale cambiamento come viene documentato in un suo personale resoconto [11]:

Fu solo nell'autunno del 1927 presso l'Istituto di Chimica dell'Università di Heidelberg che intrapresi gli esperimenti con il ferro pentacarbonile

gentilmente fornito dal Dr. A. Mittash di BASF [...] sulla base della propria esperienza con il nichel tetracarbonile enfaticamente mi avvertì del pericolo inerente all'uso di questa sostanza altamente tossica, accompagnando il suo avvertimento con il commento che in questo campo ci si dovrebbe soltanto aspettare un grande numero di problemi e risultati di piccolo valore scientifico!

La chiave di svolta per la comprensione delle proprietà strutturali del ferro e del nichel carbonile fu lo studio sistematico della loro reattività con diammine di varia natura [10]. Sebbene l'interpretazione di Hieber nell'ipotizzare la sostituzione del legante carbonilico ad opera della diammina non fu corretta, la possibilità che il carbonile potesse essere sostituito da un altro legante fu indubbiamente un'ipotesi di gran significato. Infatti, le "inusuali" composizioni e proprietà di questi composti non permettevano una classificazione univoca e, nella letteratura del tempo, si trovano svariate formulazioni [18].

Successivamente, attraverso l'utilizzo sistematico di misure osmometriche e di conduttività molare fu rivelata la natura cationica dei prodotti ottenuti.<sup>2</sup> L'unica nota dolente è stata quella di non aver saputo intuire la dovuta importanza nell'utilizzo della spettroscopia non riconoscendone un futuro applicativo. Infatti, raramente è possibile trovare raffigurato o comunque discusso nei suoi lavori uno spettro infrarosso che invece per questa chimica costituisce una vera e propria impronta digitale. Sulla base di queste osservazioni sperimentali sembrava ormai ragionevole descrivere i composti carbonilici come composti di coordinazione. Cadde definitivamente il modello di struttura di Mond, comunemente trovato nei libri di testo, in cui il Ni(CO), e il Fe(CO), venivano rappresentati con una struttura ciclica rispettivamente di cinque e sei unità. Da ammirare la capacità con cui Hieber spesso riusciva a determinare correttamente la struttura di complicati composti carbonilici, successivamente caratterizzati mediante diffrazione ai raggi X. A tal proposito l'isolamento e la caratterizzazione dell'idruro di ferro e cobalto carbonile sono senza ombra di dubbio i risultati di maggior rilievo. Sulla base delle simili proprietà fisiche

<sup>2.</sup> A puro titolo esplicativo si desidera far notare come un generale composto monomerico di sostituzione quale  $Ni(CO)_2L_2$  presenti la medesima analisi elementare di un sale con formula  $[NiL_6]^{2^+}[Ni_2(CO)_6]^{2^-}$  e pertanto per stabilire correttamente la natura del prodotto occorra effettuare il suo studio di conducibilità.

del H<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>5</sub>, HCo(CO)<sub>4</sub> e Ni(CO)<sub>4</sub> Hieber postulò che gli atomi di idrogeno fossero legati direttamente al metallo considerando le due unità di H<sub>2</sub>Fe e HCo come pseudo–atomi di nichel in accordo con la regola del conteggio dei 18 elettroni. Al tempo non potendo condurre esperimenti di analisi infrarossa e di risonanza magnetica nucleare, l'opinione scientifica non accettò tale proposta strutturale, sostenendo che un atomo elettropositivo come l'idrogeno avrebbe dovuto legarsi ad uno altrettanto negativo quale l'ossigeno del carbonile. Nonostante questo generale scetticismo Hieber rimase fermamente convinto delle sue idee trovando approvazione nel libro *Chemische Koordinationslehre* di F. Hein con le seguenti acute osservazioni sperimentali [9]:

L'idrogeno deve in qualche maniera essere coinvolto nella sfera di coordinazione del rispettivo metallo il quale, tra l'altro, dovrebbe spiegare la bassa stabilità e la grande tendenza a dare carbonili binari come  $[Co(CO)_4]_2$  per eliminazione di idrogeno elementare.

La logica impressionante che ha permesso ai chimici del tempo di determinare le strutture molecolari complesse sulla base della reattività della molecola e dei suoi frammenti, del punto di congelamento, formula empirica e peso molecolare è, senza alcuna ombra di dubbio, uno dei più importanti trionfi della mente umana.

# L'ingresso della cristallografia nel campo dei cluster carbonilici

L'importanza della cristallografia risiedeva nella corretta caratterizzazione dei complessi polinucleari. Infatti, inizialmente questi composti erano visti semplicemente come risultanti dall'unione di due o più complessi molecolari mediante condivisione di leganti [18]. Le loro proprietà venivano attribuite ad interazioni metallo—legante, mentre non erano prese in considerazione quelle dirette metallo—metallo (M–M). È stato con la determinazione strutturale del  ${\rm Fe_2(CO)_9}$  nel 1939 che fu osservata per la prima volta la notevole vicinanza (circa 2,5 Å) tra gli atomi metallici in un composto polinucleare di tipo carbonilico [16]. Anche se nella letteratura del tempo viene riconosciuta l'interazione M–M, la presenza di carbonili a ponte fra i due atomi metallici può, in linea di principio, sollevare alcuni dubbi sui motivi della loro ridotta distanza. Forse l'osservazione decisiva per stabilire la realtà e

l'importanza dei legami M-M fu la determinazione della struttura  $Mn_2(CO)_{10}$  nel 1957 caratterizzata dall'assenza dei carbonili a ponte [6]. È proprio in questi anni che L.F. Dahl inizia a determinare la struttura di un numero significativo di cluster carbonilici. La risoluzione di alcune di queste strutture fu il risultato di numerosi sforzi e tentativi. L'insuccesso poteva essere dato da numerosi fattori come l'incompatibile instabilità dei composti carbonilici con i lunghi tempi di raccolta dei dati cristallografici e le dimensioni del cristallo utilizzato. L'aggravante principale in cui ci si poteva imbattere era legata a problemi di simmetria che nel caso di composti neutri lasciava pochi margini di manovra. Esemplare è stata la difficoltà nel determinare la struttura del cluster Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>. A causa dei problemi legati al disordine fu osservata una struttura a "Stella di David" con sei atomi di ferro. Ancora una volta la mano modificatrice del chimico fu abile ad aggirare l'ostacolo determinando la struttura dell'anione idrurico [HFe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]. Infatti, la presenza dell'idruro eliminava i problemi legati alla simmetria facilitandone la risoluzione. La struttura è costituita da tre atomi di ferro legati tra di loro in un struttura triangolare direttamente relazionabile a quella del Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in cui un carbonile a ponte viene strutturalmente sostituito dall'idruro [7]. Dahl intuì la relazione, anche se non venne comunemente accettata perché considerata troppo speculativa. Nel 1974 la definitiva risoluzione strutturale del Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, mediante un processo di simulazione e modellizzazione al computer, confermò l'ipotesi suggerita da Dahl [5].

#### Studio dei cluster carbonilici: la scuola di Milano

Dopo i pionieri, la storia dei cluster carbonilici registra il contributo di numerosi gruppi di ricerca sparsi in tutto il mondo, molti dei quali però furono delle vere e proprie meteore. Differentemente, studi sistematici iniziarono con il gruppo di ricerca di B. F. G. Johnson e J. Lewis a Cambridge e di Paolo Chini (1928–1980) a Milano mentre proseguiva ininterrotto lo studio di Dahl. L'attività di ricerca dei due gruppi non si sovrapponeva, sia a causa delle diverse tecniche di sintesi che nella scelta degli elementi metallici utilizzati. Infatti, mentre a Milano si sintetizzavano principalmente cluster carbonilici anionici a base di nichel, platino, cobalto e rodio, a Cambridge ci si era concentrati sullo studio

di cluster neutri di osmio e rutenio. Ci fu una naturale spartizione della tavola periodica.



**Figura 1.** Gruppo di ricerca di Chini. In secondo piano, a partire da sinistra: A. Ceriotti, S. Martinengo e G. Longoni; in primo piano A. Fumagalli (sinistra) e P. Chini (destra).

Nonostante la prematura morte, Chini contribuì in maniera significativa allo sviluppo della chimica dei cluster carbonilici. La comunità scientifica ricorda Paolo Chini come una persona di singolare intelligenza con un ottimo senso dell'umorismo la cui personalità è ben descritta dalle parole di Fausto Calderazzo [2]:

Era una persona franca e sincera. Era facile capire cosa pensava e intendeva, sia in scienza che nei rapporti personali [...] considerava l'ambizione personale benefica purché non diventasse predominante e perciò dannosa per il progresso della scienza.

I suoi primi studi nel campo dei cluster carbonilici si registrarono nel 1958, cercando di far luce su quanto rivendicato da un brevetto riguardo all'aumento di selettività apportato alla reazione di idroformilazione. Utilizzando una miscela di carbonili di cobalto e ferro, venne isolata la specie idrurica HFeCo<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> [3]; il primo cluster carbonilico di natura bimetallica. Spesso, la sintesi dei cluster è stata il risultato di decisioni fortunate ed involontarie. Pochi mesi dopo, in maniera analoga nella speranza di sintetizzare una struttura bimetallica di cobalto–cromo, venne messa a scaldare una miscela di  $Co_2(CO)_8$  e  $Cr(CO)_6$  dalla quale venne isolato e solo successivamente caratterizzato il  $[Co_6(CO)_{15}]^{2^-}$  come sale di potassio. La sintesi di questo composto esanucleare con gabbia³ metallica ottaedrica segna l'ingresso dei cluster ad elevata nuclearità, cioè contenenti almeno sei unità metalliche, anche se con il passare degli anni, tale valore verrà progressivamente aumentato. Questa frustrante difficoltà nel progettare in maniera razionale sintesi di nuovi cluster carbonilici contribuì in maniera negativa al loro interesse come evidenziato da F.A. Cotton [4]:

Non sembra esserci per il momento nessun indizio per cui una certa sintesi venga deliberatamente impiegata per ottenere un particolare cluster carbonilico ad alta nuclearità partendo da complessi mononucleari. Al contrario, tutti i cluster sono stati preparati per caso o scoperti involontariamente. Cosi lo studioso della chimica dei cluster è un po' nella posizione di un collezionista di lepidotteri e meteoriti, che gira attentamente per la campagna e fa esclamazioni di piacere, quando è abbastanza fortunato di incontrare una nuova specie.

In letteratura, le pubblicazioni puramente strutturali di alcuni cluster provenienti da reazioni irriproducibili contribuì a conferire una accezione negativa per questa chimica. Da qui in particolare crebbe l'interesse di Chini nel cercare di razionalizzare nuove vie sintetiche per l'ottenimento selettivo di cluster di nuclearità crescente.

Il suo maggior contributo nella sintesi, fu riconoscere la possibilità di controllare la nuclearità di un cluster attraverso cambiamenti dello stato redox del sistema. Chini coniò il termine *condensazione redox*<sup>4</sup> per caratterizzare tutte quelle reazioni in cui un cluster si forma

- 3. Da un punto di vista storico-semantico, l'utilizzo della parola gabbia viene considerato forviante perché implica la presenza di una cavità interna in contrasto con la disposizione compatta degli atomi metallici. Inoltre tale termine è sicuramente inadeguato per cluster trinucleari. Per queste ragioni sarebbe opportuno utilizzare il termine scheletro al posto di gabbia che comunque, continua ad essere ancora largamente impiegato.
- 4. Il primo esempio di condensazione redox è stato riportato da Hiber e Schubert nel 1965 con la seguente reazione:  $[Fe_3(CO)_{11}]^{2^-} + Fe(CO)_5 \rightarrow [Fe_4(CO)_{13}]^{2^-} + 3CO$ .

a seguito di una comproporzione dovuta al diverso potenziale di riduzione dei reagenti. Si interessò allo sviluppo delle sintesi di nuovi cluster per degradazione termica osservando un significativo incremento della selettività di reazione all'aumentare della carica del precursore utilizzato. Ancora oggi, tali metodologie costituiscono le due principali vie di sintesi di cluster bimetallici ed eterometallici ad elevata nuclearità.<sup>5</sup>

Con il passare degli anni la caratterizzazione di un numero sempre maggiore di composti a cluster ha contribuito ad una visione più chiara e generale sulla loro sintesi. Questo importante traguardo è stato raggiunto in maniera "silenziosa" ed è per questo che in parte si è rimasti ad un'immagine di una chimica che non esiste più. In particolare, a partire dagli anni novanta si è registrato un nuovo interesse nello studio dei cluster principalmente grazie allo sviluppo tecnologico dei diffrattometri: l'utilizzo del rivelatore bidimensionale ha permesso di ridurre drasticamente i tempi di raccolta, da sempre il principale limite di questa chimica.

Negli ultimi anni è stata fatta luce riguardo allo studio del caratteristico comportamento da "spugna di elettroni" evidente soprattutto nei cluster carbonilici ad elevata nuclearità. Questa proprietà emerge dalla capacità di questi oggetti molecolari, di subire processi redox in maniera reversibile a causa dell'infittimento dei livelli energetici degli orbitali molecolari, segno di un vero e proprio processo di metallizzazione in corso. L'espressione nanocondensatore molecolare deriva dalla concomitanza, sia delle proprietà di multivalenza che delle dimensioni nanometriche.

L'affascinante sviluppo dei metallo carbonili rappresenta un indelebile esempio di come il reale progresso della scienza spesso sia frutto di scoperte casuali che in un primo momento sarebbero state difficili o persino impossibili da concepire. Inoltre dimostra la fondamentale importanza che riveste la ricerca di base nel campo degli studi pionieristici, da sempre un'avventura nel mondo dell'ignoto scientifico.

<sup>5.</sup> Sintesi del cluster bimetallico di Ni–Co [19]:  $3[Ni_{10}C_2(CO)_{16}]^{2c} + 2Co_3C(CO)_9Cl + 2H_2O \rightarrow [H_2Ni_{22}Co_6C_6(CO)_{36}]^{4c} + 2C + 2Cl^c + Ni^{2c} + 2OH^c + 7Ni(CO)_4 + 2CO.$ 

### Bibliografia

- [1] Brodie B.C., 1860. On the combination of carbonic oxide with potassium, «Quaterly Journal of the Chemical Society», 12, 269–272.
- [2] CALDERAZZO F., 1981. *Prof. Paolo Chini: Biographical Memoir*, «Journal of Organometallic Chemistry», 213, ix–xii.
- [3] Chini P., 1980. *Large Metal Carbonyl Cluster*, «Journal of Organometallic Chemistry», 200, 37–61.
- [4] COTTON F.A., 1966. Transition–Metal Compounds Containing Clusters of Metal Atoms, «Quarterly Review of the Chemical Society», 20, 389–401.
- [5] COTTON F.A., TROUP J. M., 1974. «Journal of the American Chemical Society», 96, 7155–4159.
- [6] Dahl L.F., Ishishi E., Rundle R.E., 1957. Polynuclear Metal Carbonyls. Structures of  $Mn_2(CO)_{10}$  and  $Re_2(CO)_{10}$ , «Journal of Chemical Physics», 26, 1750–1752.
- [7] DAHL L.F., BLOUNT J.F., 1965. The Probable Structure of  $Fe_3(CO)_{12}$  as Obtained from the Structure of  $HFe_3(CO)_{11}$ , «Inorganic Chemistry», 4, 1373–1375.
- [8] LONGONI G., FEMONI C., IAPALUCCI M.C., KASWALDER F., ZACCHINI S., 2006. «Coordination Chemistry Reviews», 250, 1580–1604.
- [9] Hein F., 1950. Chemische Koordinationslehre, S. Hirzel Verlag, Leipzig, 339 pp.
- [10] HIEBER W.O., SONNEKALB F., 1928. Reaktionen und Derivate des Eisencarbonyle, «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft», 61, 558–565.
- [11] Hieber W.O., 1970. *Metals of Research Carbonyls, Forty Year*, «Advances in Organometallic Chemistry», 8, 1–28.
- [12] JOB A., CASSAL A., 1927. Le chrome carbonyle et sa préparation par les organomagnésiens, «Bulletin de la Société Chimique de France», 41, 1041.
- [13] MOND L., LANGER C., QUINCKE F., 1890. Action of Carbon Monoxide on Nickel, «Journal of the Chemical Society», 57, 749–753.
- [14] MOND L., 1895. The History of my Process of Nickel Extraction, «Journal of the Society of Chemical Industry», 14, 945–946.
- [15] MOND L., 1899. Discussion. The Extraction of Nickel from its Ores by the Mond Process, Minutes of the Proceedings, 135, 45–52.
- [16] POWEL H. M., EWENS R. V. G., 1939. The crystal structure of iron enneacarbonyl, «Journal of the Chemical Society», 286–292.

- [17] Schützenberger P., 1871. On a New Class of Platinum—compounds, «Journal of the Chemical Society», 24, 1009—1014.
- [18] TROUT W.E, 1937. The metal carbonyls. III. Constitution. IV Proprieties, «Journal of Chemical Education», 14, 575–581.
- [19] ZACCHINI S., CIABATTI I., FEMONI C., IAPALUCCI M. C., LONGONI G., 2012. Bimetallic Nickel–Cobalt Hexacarbido Carbonyl Clusters  $[H_{6-n}Ni_{22}Co_6C_6(CO)_{36}]^{n-1}$  (n=3-6) Possessing Polyhydride Nature and Their Base–Induced Degradation to the Monoacetylide  $[Ni_9CoC_2(CO)_{16-x}]^{n-1}$  (x=0,1), «Organometallics», 31, 4593–4600.

### Iacopo Ciabatti

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" Università di Bologna iacopo.ciabatti@unibo.it