

## Darstellung und Schwingungsspektrum von Hexaiodoiridat(III), Cs<sub>3</sub>[IrI<sub>6</sub>]

Preparation and Vibrational Spectrum of Hexaiodoiridate(III), Cs<sub>3</sub>[IrI<sub>6</sub>]

W. Preetz\* und H.-J. Steinebach

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **41b**, 260–262 (1986); eingegangen am 30. Oktober 1985

Hexaiodoiridate(III), IR Spectra, Raman Spectra

On tempering heterogeneous pellets of Cs<sub>3</sub>[IrBr<sub>6</sub>] and NaI at 160 °C for several days, Cs<sub>3</sub>[IrI<sub>6</sub>] is formed by solid state ligand exchange. Because of the slow diffusion rate of the halide ions within the NaI phase, the reaction has to be repeated several times in order to accomplish complete iodation. The embedding material is removed with anhydrous acetone or methanol. Cs<sub>3</sub>[IrI<sub>6</sub>] is very slightly soluble in water and immediately hydrolyzed. The IR bands and Raman lines are assigned according to point group O<sub>h</sub>.

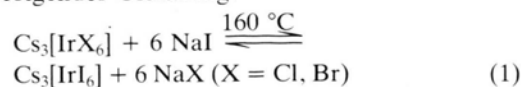
### Einleitung

Zur Darstellung der Hexaiodokomplexe von Iridium(III) und -(IV) findet man in Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie nur den Hinweis auf eine Dissertation aus dem Jahre 1857 [1]. Obwohl „K<sub>2</sub>[IrI<sub>6</sub>]“ zeitweilig im Handel war und daran IR- und Ramanmessungen durchgeführt wurden [2], bestanden an der Existenz stets Zweifel [1, 3]. Kürzlich wurde auf die Bildung von [IrI<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> in konzentrierter Iodwasserstoffsäure geschlossen, nachdem sich an der Ir-Lösung drei Ramansignale nachweisen ließen [4]. Allerdings gelang es nicht, Komplexsalze definierter Zusammensetzung zu isolieren. Im folgenden wird über die Darstellung von Cs<sub>3</sub>[IrI<sub>6</sub>] aus dem entsprechenden Hexabromokomplex durch Ligandenaustausch im festen Zustand berichtet.

### Darstellung und Eigenschaften

Durch Untersuchungen an Hexahalogenoosmaten(IV) ist bekannt, daß Platzwechselvorgänge der Liganden in festen Komplexsalzen bereits bei Temperaturen oberhalb von 100 °C einsetzen [5]. Auch an heterogenen Preßlingen mit Alkalihalogeniden

läßt sich beim Tempern der durch die Phasengrenze Komplexsalz/Einbettungsmittel auftretende Anionentransport durch die Bildung von Gemischtligandkomplexen nachweisen [6]. Damit besteht die Möglichkeit, Austauschreaktionen an empfindlichen Komplexen unter Ausschluß des störenden Einflusses von Lösungsmitteln durchzuführen. Die Bildung von Hexaiodoiridat(III) in NaI-Tabletten verläuft nach folgender Gleichung:



Das Problem bei dieser Feststoffreaktion besteht darin, den möglichst vollständigen Ligandenaustausch zu erreichen. Dazu müssen die freigesetzten Halogenidionen X<sup>-</sup> aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Während die Liganden innerhalb der festen Komplexphase eine hohe Mobilität besitzen [5], erfolgt die Diffusion der Anionen in den Alkalihalogeniden äußerst langsam, d. h. sie verbleiben direkt an den Korngrenzen, und es kommt zu Rückreaktionen. Die Anwendung großer Überschüsse ist daher zwecklos. Eine wesentliche Temperaturerhöhung verbietet sich, weil oberhalb von 180 °C die Zersetzung der Komplexe eintritt. Daher wird nach Einstellung des Austauschgleichgewichts, was innerhalb einiger Tage erfolgt, der Preßling mit Aceton behandelt, worin sich NaI sehr gut löst. Hexabromoiridat(III) ist dem Chlorokomplex als Ausgangsmaterial vorzuziehen, weil sich das entstehende NaBr besser als NaCl mit wasserfreiem Ethanol entfernen läßt. Das zurückbleibende Komplexsalz wird dann zur weiteren Iodierung noch mehrmals mit reinem NaI verpreßt und getempert. Das Fortschreiten der Substitution läßt sich durch Messung der IR-Spektren oder durch Aufnahme von Röntgen-Pulver-Diffraktogrammen gut verfolgen. Nach 10–12 Wiederholungen ist der Br<sup>-</sup>-Gehalt auf etwa 1% abgesunken, so daß auf jeweils sechs [IrI<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>-Oktaeder nur noch ein Br-Ligand entfällt. Ein Austausch der Cs<sup>+</sup>-Kationen des Komplexsalzes gegen die Na<sup>+</sup>-Ionen des Einbettungsmittels ist nicht nachweisbar.

Das braune Cs<sub>3</sub>[IrI<sub>6</sub>] ist schwerlöslich in Wasser, wird aber rasch hydrolysiert. Werden die Alkalihalogenide zwischen den Temperversuchen nicht mit wasserfreien Lösungsmitteln, sondern mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch entfernt, so entsteht vermutlich Cs<sub>2</sub>[IrI<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)], denn beim Tempern bildet sich dimeres Cs<sub>4</sub>[Ir<sub>2</sub>I<sub>10</sub>]. Beim Schütteln der wäßrigen Suspensionen von Cs<sub>3</sub>[IrI<sub>6</sub>] mit Dichlormethan in Gegenwart von Tetrabutylammonium(TBA)<sup>+</sup>-Ionen erfolgt wie bei den Hexachloro- und Hexabromoiridaten(III) [7] die Extraktion in die organische Phase, in der unter Verbrückung (TBA)<sub>3</sub>[Ir<sub>2</sub>I<sub>9</sub>] entsteht.

\* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340–5087/86/0200–0260/\$ 01.00/0



Alle Versuche, Hexaiodiridat(III) durch Ligandenaustausch in Lösung darzustellen, blieben erfolglos. Bei der Reaktion von  $K_3[IrX_6]$  ( $X = Cl, Br$ ) mit konz. HI bei 40–80 °C über 4–5 d erhält man nach Reduktion der  $I_3^-$ -Ionen mit Ascorbinsäure ein dunkelbraunes Pulver. Nach dem Lösen in Wasser und Zugabe von  $Cs^+$ -Ionen entsteht ein schwerlöslicher Niederschlag mit dem Ir:I-Verhältnis wie 1:2,6. Eine im IR-Spektrum bei 178  $cm^{-1}$  auftretende Bande weist auf eine Ir–I-Valenzschwingung hin. Im wäßrigen Milieu bilden sich offensichtlich stets Iodoquo- bzw. Iodohydroxo-Komplexe. Bei der heterogenen Reaktion zwischen festem  $A_3[IrX_6]$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) mit in Aceton gelöstem NaI tritt nur ein teilweiser Ligandenaustausch ein, so daß keine einheitlichen Produkte isolierbar sind. Bei der Behandlung von  $(TBA)_3[Ir_2X_9]$  mit  $(TBA)I$  in  $CH_2Cl_2$  wird keine Ligandensubstitution festgestellt.

### Schwingungsspektrum

In Abb. 1 sind das IR- und Ramanspektrum von  $Cs_3[IrI_6]$  mit Angabe der Frequenzen der Maxima und deren Zuordnungen wiedergegeben. Die Einhaltung des Alternativverbots spricht für die oktaedrische Symmetrie des Komplexions. Der Vergleich mit den

Spektren von  $Cs_3[IrCl_6]$  und  $Cs_3[IrBr_6]$  [8] zeigt die aufgrund der größeren Masse der Liganden erwarteten langwelligen Bandenverschiebungen. Dabei kehrt sich die Reihenfolge  $\nu_1 > \nu_3$  beim Chloro- über  $\nu_1 \sim \nu_3$  beim Bromo- in  $\nu_1 < \nu_3$  beim Iodo-Komplex um. In allen drei Fällen liegen die beiden Ramanlinien  $\nu_1$  und  $\nu_2$  nahe beieinander und weisen annähernd gleich hohe Intensitäten auf. Dieses für Komplexe mit  $d^6$ -Elektronenkonfigurationen typische Verhalten ist auch an den Platinaten(IV) beobachtet worden [9]. An dem reinen, unter hohem Druck glasartig verpreßten  $Cs_3[IrI_6]$  gelingt die Messung der Polarisation des Ramanlichtes. Die totalsymmetrische Valenzschwingung  $\nu_1$  unterscheidet sich durch den viel kleineren Depolarisationsgrad klar von den depolarisierten Banden  $\nu_2$  und  $\nu_5$ . Das im Raman-Spektrum bei 184  $cm^{-1}$  erkennbare schwache Signal dürfte auf einen kleinen Anteil  $Cs_3[IrBrI_5]$  zurückzuführen sein.

### Experimentelles

a) Darstellung von  $Cs_3[IrI_6]$ : 400 mg  $Cs_3[IrBr_6]$  [8] werden mit 10 g NaI, das aus Aceton/Ether umkristallisiert und bei 180 °C im Hochvakuum getrocknet worden ist, in einer Kugelmühle intensiv vermörsert. Aus dem Gemisch stellt man unter einem Druck von 10 t/cm<sup>2</sup> einen Preßling her, der in einer Trockenpistole im Hochvakuum für 5–6 d bei 160 °C getempert wird. Nach dem Zerkleinern des Preßlings wird zuerst mit Aceton das gesamte verbliebene NaI und danach durch dreimaliges Waschen mit Ethanol das entstandene NaBr weggelöst. Die zurückbleibenden Komplexsalze werden dann in der gleichen Weise wieder mit 10 g NaI verpreßt und wie beschrieben behandelt. Mit fortschreitender Iodierung vertieft sich die Farbe von grün über olivgrün, bis nach zehnmaliger Wiederholung das braune  $Cs_3[IrI_6]$  vorliegt. Die Ausbeute beträgt etwa 80% der Theorie.

b) Die Registrierung des IR-Spektrums erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer NIC 7199 der Fa. Nicolet, Offenbach/Main, an einem Polyethylenpreßling. Die Raman-Messung wurde mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, mit einem Argon-Laser an rotierenden Proben bei etwa 80 K durchgeführt [10, 11]. Dazu werden etwa 20 mg  $Cs_3[IrI_6]$  in der ringförmigen Vertiefung ( $\varnothing$  8 mm, 1,75 mm breit) einer Messingscheibe mit 10 t/cm<sup>2</sup> zu einer glasartigen Masse verpreßt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

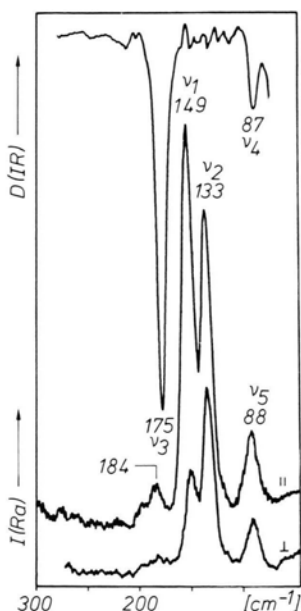


Abb. 1. IR- und Ramanspektrum von  $Cs_3[IrI_6]$ ;  $\lambda_0 = 514,5$  nm, parallele (||) bzw. senkrechte ( $\perp$ ) Stellung des Polarisationsfilters.

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Iridium **67**, 106 (1939), Ergänzungsband **2**, 152 (1978).
- [2] G. L. Bottger und A. E. Salwin, Spectrochim. Acta **28 A**, 925 (1972).
- [3] D. J. Gulliver und W. Levason, Coord. Chem. Rev. **46**, 63 (1982).
- [4] N. J. Campbell, V. A. Davis, W. P. Griffith und T. J. Townend, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1985**, 1673.
- [5] W. Preetz und J. P. Nadler, Z. Anorg. Allg. Chem. **410**, 48, 59, 121 (1974).
- [6] W. Preetz und W. Hasenpusch, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 97 (1976).
- [7] H.-J. Steinebach und W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **530**, 155 (1985).
- [8] W. Preetz und H.-J. Steinebach, Z. Naturforsch. **40b**, 745 (1985).
- [9] W. Preetz und G. Rimkus, Z. Naturforsch. **37b**, 579 (1982).
- [10] H. Homborg und W. Preetz, Spectrochim. Acta **32 A**, 709 (1976).
- [11] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 17 (1980).