

LES COMPLEXES HALOGENES D'IRIDIUM

II. LES HEXACHLOROIRIDATES DE POTASSIUM, AMMONIUM, RUBIDIUM ET CESIUM

G. PANNETIER et D. MACAROVICI*

Laboratoire de Cinétique Chimique de la Faculté des Sciences de Paris, Paris, France

*Institut de Chimie, Cluj, Roumanie

(Reçu le 30 juin 1971)

The hexachloroiridates(IV) of potassium, ammonium, rubidium and cesium are isomorphous and crystallise in the face-centered cubic system. The thermal decomposition of these complexes under inert atmosphere proceeds in two steps above 500°, resulting in metallic iridium and the corresponding chloride which is partly volatilised. The infrared absorption stretching frequency (ν_3) of the Ir—Cl bond is 323—308 cm^{-1} .

Parmi les hexachloroiridates des métaux monovalents il y a un groupe de quatre sels qui forment une famille isomorphe: les hexachloroiridates de potassium, ammonium, rubidium et césium.

Nous nous sommes proposé d'étudier la structure cristalline, le comportement thermique et les spectres d'absorption infrarouge de ces quatre complexes.

Les sels de potassium, ammonium, rubidium et césium sont aisément préparés par double décomposition des chlorures alcalins correspondants avec l'hexachloroiridate de sodium. Le principe de cette préparation, connu depuis longtemps, repose sur leur faible solubilité et l'absence d'isomorphisme avec le sel de sodium.

L'hexachloroiridate de potassium. $[\text{K}_2(\text{IrCl}_6)]$ a été préparé pour la première fois par Vauquelin [1], à partir d'iridium métallique. Il se forme en chauffant au rouge, en courant de chlore, un mélange d'iridium métallique et de chlorure de potassium. Le produit de réaction est extrait par l'eau et concentré en présence d'eau régale. C'est le procédé utilisé aussi par Berzelius [2], Antony [3] et Gire [4].

Du fait de l'insolubilité de l'hexachloroiridate de potassium dans l'eau, il est possible de le préparer aussi en solution à l'aide de la réaction de double échange entre l'hexachloroiridate de sodium et le chlorure de potassium. C'est le moyen que nous avons utilisé.

L'hexachloroiridate de potassium se présente sous forme d'octaèdres noir foncé à rouge brique foncé en fonction des conditions de précipitation [1,4—6]. L'analyse radiocristallographique n'a pas été faite. Il est très peu soluble dans l'eau [7] (une partie de complexe dans 80 parties d'eau à 19°), et presque insoluble dans l'alcool.

Gire [8] a étudié la décomposition thermique de l'hexachloroiridate de potassium en mesurant les pressions de dissociation pour différentes températures. La dissociation thermique de ce complexe a été étudiée aussi par Puche [9] et il a trouvé une concordance satisfaisante avec les résultats de Gire [8]. D'après

Puche [9] la décomposition commence à environ 575° et la réaction est représentée par l'équation:

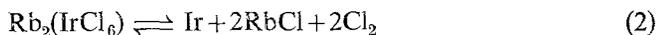


L'hexachloroiridate de rubidium $[\text{Rb}_2(\text{IrCl}_6)]$ a été synthétisé par Gutbier et Lindner [10], à partir du chlorure d'iridium tétravalent et du chlorure de rubidium en solution. Il précipite sous forme de microcristaux rouge foncé. On peut l'obtenir aussi par une réaction de double décomposition à partir du sel de sodium et du chlorure de rubidium [5, 7, 11].

L'hexachloroiridate de rubidium est très peu soluble dans l'eau [7] (1 partie dans 1800 parties d'eau) et pratiquement insoluble dans l'alcool.

Le complexe se présente sous forme de cristaux octaédriques rouge foncé à noir vert [10] ou rouge brun-foncé [7, 9].

La décomposition thermique commence vers 600°, un peu plus haut que celle de l'hexachloroiridate de potassium [9] et est réversible. L'équation de cette réaction est d'après Puche:



Puche [9] a calculé aussi les pressions de dissociation en fonction de la température.

L'hexachloroiridate de césium $[\text{Cs}_2(\text{IrCl}_6)]$ a été synthétisé d'une manière identique à celle utilisée pour ses homologues avec potassium et rubidium.

Le complexe se présente sous forme d'aiguilles microscopiques de couleur rouge vif [7, 11, 12] dont on a déterminé la structure cristalline [13]. L'hexachloroiridate de césium cristallise dans le système cubique à faces centrées avec $a = 10.20 \text{ \AA}$. Une partie de ce complexe est soluble dans 9000 parties d'eau [11].

L'hexachloroiridate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2(\text{IrCl}_6)]$ a été synthétisé en traitant une solution d'hexachloroiridate de sodium par le chlorure d'ammonium.

Kauffman et Teter ont donné une mise au point sur la synthèse de l'hexachloroiridate d'ammonium à partir de l'iridium métallique [14].

La couleur du complexe varie, en fonction de la dimension des cristaux, du rouge foncé au noir [7, 10].

La solubilité à 19° est d'une partie de complexe pour 130 parties d'eau [6].

Bokii et Ussikov [15] ont donné la structure cristalline de l'hexachloroiridate d'ammonium. Le complexe cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec $a = 9.860 \text{ \AA}$, groupe spatial $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$ et densité calculée $d = 3.055 \text{ g/cm}^3$ à 25°.

Au chauffage, le complexe se décompose en iridium métallique, azote, chlorure d'ammonium et acide chlorhydrique. La décomposition commence, d'après Wöhler et Streicher [16] au-dessus de 200°. Delépine [17] a montré qu'en calcinant l'hexachloroiridate d'ammonium à 350°, dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux, on obtenait de l'iridium métallique et de l'azote.

D'après Wichers, Gilchrist et Swanger [18] l'hexachloroiridate d'ammonium est le complexe le plus indiqué pour l'obtention d'iridium métallique pur.

Mode de travail

Les quatre complexes étudiés ont été obtenus par une réaction de double échange entre l'hexachloroiridate de sodium et les chlorures de potassium, ammonium, rubidium et césium.

L'hexachloroiridate de sodium a été obtenu par oxydation d'une solution d'hexachloroiodite de sodium par l'eau oxygénée en présence d'acide chlorhydrique selon la méthode de Delépine [19].

Dans la solution d'hexachloroiridate de sodium on ajoute la solution concentrée de chlorure des métaux alcalins cités. Le précipité cristallin formé est filtré, lavé plusieurs fois avec de l'alcool et séché à 100°.

Les analyses thermiques ont été conduites sous atmosphère inerte pour empêcher les réactions secondaires d'oxydation de l'iridium métallique en oxyde d'iridium.

L'analyse thermogravimétrique a été faite à l'aide d'une balance Ugine-Eyraud sous atmosphère inerte d'azote et l'analyse thermique différentielle à l'aide d'un microanalyseur "Bureau de Liaison" M2 (licence CNRS), sous atmosphère inerte d'hélium.

Aussi dans le cas de l'analyse thermogravimétrique que dans le cas de l'analyse thermique différentielle les porte-échantillons ont été en platine, la vitesse de chauffage a été de 5°/min et la vitesse du gaz, mesuré à l'aide d'un compteur à bulles a été de 50 bulles/min. (Le compteur a été en essence un tube avec un diamètre de 8 mm immergé en 5 cm d'eau.) La substance inerte utilisée a été l'oxyde d'alumine calciné à 1300°.

L'analyse radiocristallographique sur poudre a été faite par la méthode Debye-Scherrer à enregistrement photographique et avec un diffractomètre à compteur Geiger-Müller "CGR".

L'analyse infrarouge des complexes à l'état cristallin (en suspension dans le nujol) a été faite à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer Type 521 à fenêtres en bromure de césium.

Résultats et discussions

La dissociation thermique

a - L'hexachloroiridate de potassium. La dissociation thermique du complexe a lieu en deux étapes (Fig. 1). La première étape commence à 580–600° et prend fin à 655° et la deuxième commence à 665–670° et s'achève à 750°. Chaque étape correspond à la perte de deux atomes de chlore (calculé 14,67%, trouvé 14,08% et 14,86%). Avec l'augmentation de la température vers 850° on peut signaler une légère perte de poids due à la volatilisation du chlorure de potassium.

L'analyse thermique différentielle (Fig. 1) indique trois effets endothermiques. Les deux premiers, d'une intensité assez faible, correspondent aux deux étapes de

dissociation du complexe et ont leurs maximums respectivement à 600° et 700°. Le troisième effet a lieu à 770–780° et correspond à la fusion du chlorure de potassium formé (p. f. 776°).

Pour expliquer les deux étapes de la dissociation nous avons envisagé deux variantes.

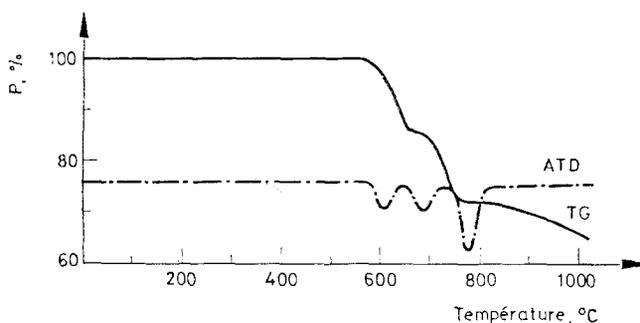
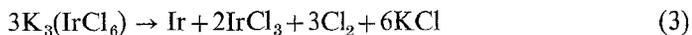
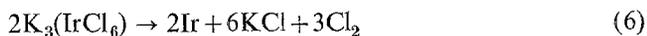
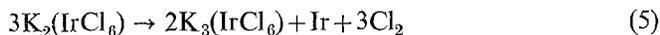


Fig. 1. Courbes d'analyse thermique de l'hexachloroiridate de potassium

La première est d'admettre, comme phase intermédiaire, l'existence d'un chlorure d'iridium. Parmi les trois chlorures d'iridium possibles, le plus stable et le plus susceptible d'exister dans ces conditions est le trichlorure d'iridium (IrCl_3). D'après cette hypothèse, la dissociation est représentée par les équations (3) et (4):



La deuxième variante est d'admettre la formation intermédiaire de l'hexachloroiridite de potassium qui se dissocie à son tour. D'après cette hypothèse la dissociation a lieu selon les équations (5) et (6):



Il est assez difficile de décider laquelle des deux variantes est la vraie.

Il est certain que la dissociation thermique en une seule étape, comme l'ont admis Gire [8] et Puche [9] ne correspond pas à la réalité de nos conditions de travail.

b - L'hexachloroiridate de rubidium et l'hexachloroiridate de césium. Les courbes des analyses thermogravimétriques de ces deux complexes, quoique analogues à celle de l'hexachloroiridate de potassium, ne sont plus aussi nettes (Fig. 2).

Vraisemblablement, la réaction de dissociation suit le même processus, mais les deux étapes sont moins bien marquées que pour l'hexachloroiridate de potassium.

En effet, sur la courbe thermogravimétrique de l'hexachloroiridate de rubidium l'inflexion marquant la première étape de la décomposition, assez difficile à observer, est à l'endroit qui indique une perte de poids de 8.99% (calculé 12.31%). La deuxième étape, qui commence presque immédiatement, continue avec une perte de poids, due à la volatilisation du chlorure de rubidium formé, qui ne finit pas avant 1000°.

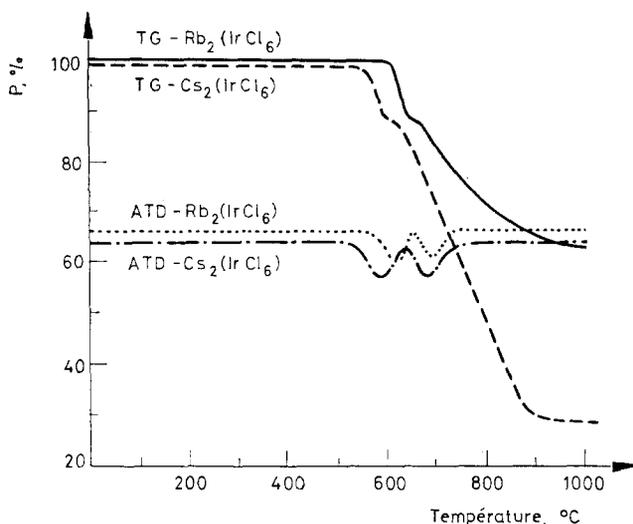


Fig. 2. Courbes d'analyse thermique de l'hexachloroiridate de rubidium et de l'hexachloroiridate de césium

Dans le cas de l'hexachloroiridate de césium, on peut faire les mêmes observations. La première étape indique une perte de poids de 10.75% (calculé 10.58%), mais la deuxième ne peut pas être calculée parce que, ici aussi, commence la volatilisation du chlorure de césium formé. Pourtant, dans ce cas, nous avons pu observer que la volatilisation du chlorure de césium est totale, le résidu à 850° étant l'iridium métallique (calculé 28.65%, trouvé 27.92%).

Les courbes d'analyse thermique différentielle présentent dans les deux cas discutés deux faibles effets endothermiques à 600° et à 700° pour l'hexachloroiridate de rubidium et à 580–600° et à 700° pour l'hexachloroiridate de césium (Fig. 2).

Les réactions de décomposition sont apparemment les mêmes que dans le cas de l'hexachloroiridate de potassium.

c – L'hexachloroiridate d'ammonium. Ce complexe a un comportement tout à fait différent de celui des trois autres complexes.

L'analyse thermogravimétrique nous a indiqué une seule étape de décomposition très nette à 426° (Fig. 3). Les calculs nous ont indiqué que le résidu de cette décomposition est l'iridium métallique (calculé 43.58%, trouvé 43.21%).

L'analyse thermique différentielle nous a indiqué, à la même température, un effet endothermique suivi immédiatement d'un autre effet, exothermique cette fois, qui a une allure très nette et intense. A 550° il y a aussi un autre effet exothermique d'une intensité plus faible.

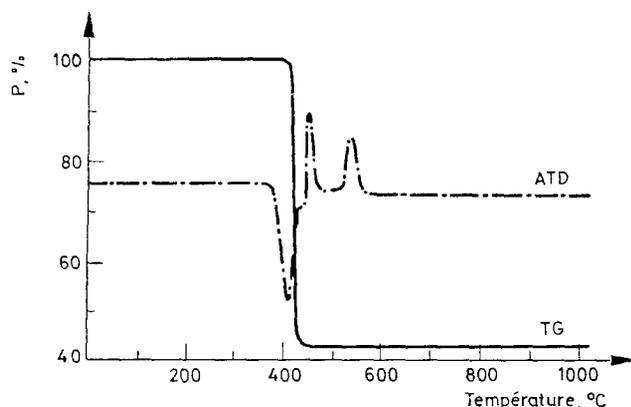


Fig. 3. Courbes d'analyse thermique de l'hexachloroiridate d'ammonium

La seule réaction qui peut avoir lieu dans ce cas est la décomposition totale du complexe:



On n'a pas encore trouvé une explication satisfaisante pour la nature de la réaction ou de la transformation physique qui a lieu à 550° avec un effet exothermique. Il s'agit probablement d'une transformation polymorphique de l'iridium métallique.

L'analyse radiocristallographique

A l'aide des spectres de poudre nous avons déterminé les valeurs des paramètres a , les distances réticulaires d et les indices hkl de chacun des quatre complexes.

Tableau 1

Valeurs des paramètres "a" du groupe d'espace et du nombre de molécules par maille "Z" des hexachloroiridates de potassium, ammonium, rubidium et césium

Le complexe	"a" Å	Groupe d'espace	"Z"
$\text{K}_2(\text{IrCl}_6)$	9.761	Fm3m	4
$(\text{NH}_4)_2(\text{IrCl}_6)$	9.862	Fm3m	4
$\text{Rb}_2(\text{IrCl}_6)$	9.916	Fm3m	4
$\text{Cs}_2(\text{IrCl}_6)$	10.205	Fm3m	4

Tableau 2

Valeurs de d et de $h k l$ d'après les spectres de poudre des hexachloroiridates de potassium, ammonium, rubidium et césium

$h k l$	d (Å)			
	$K_2(IrCl_6)$	$(NH_4)(IrCl_6)$	$Rb_2(IrCl_6)$	$Cs_2(IrCl_6)$
1 1 1	5.649	5.713	5.743	5.911
2 0 0	4.899	4.947	4.980	—
2 2 0	3.451	3.494	3.510	3.611
3 1 1	2.943	2.977	2.993	3.081
2 2 2	2.820	2.849	2.864	2.946
4 0 0	2.440	2.466	2.480	2.552
3 3 1	2.237	2.262	2.275	2.341
4 2 0	2.179	2.204	2.217	—
4 2 2	1.942	2.013	2.024	2.082
5 1 1; 3 3 3	1.878	1.898	1.907	1.964
4 4 0	1.723	1.742	1.752	1.805
5 3 1	1.649	1.666	1.675	1.724
6 0 0; 4 4 2	1.626	1.643	1.651	—
6 2 0	1.543	1.559	1.567	1.613
5 3 3	1.489	1.503	1.511	1.556
6 2 2	—	—	1.495	1.538
4 4 4	1.409	1.423	1.429	1.473
7 1 1; 5 5 1	1.367	1.381	1.388	1.429
6 4 0	1.353	1.367	—	—
6 4 2	1.304	1.318	1.324	1.364
7 3 1; 5 5 3	1.271	1.284	—	1.329
8 0 0	1.219	1.232	1.238	1.276
7 3 3	—	—	1.210	—
8 2 0	1.183	1.195	—	—
8 2 2; 6 6 0	1.150	1.161	1.168	1.201
7 5 1; 5 5 5	1.126	1.138	1.144	1.178
8 4 0	1.091	1.103	1.108	1.141
9 1 1; 7 5 3	1.071	1.082	1.088	1.120
6 6 4	1.041	—	1.057	1.087
8 4 2	—	1.075	—	—
9 3 2	1.023	1.033	1.039	1.070
8 4 4	1.000	1.006	1.012	1.041
9 3 3; 7 7 1; 7 5 5	0.981	0.991	1.001	1.026
10 0 0; 8 6 0	—	0.986	0.996	—
10 2 0; 8 6 2	0.966	—	0.972	—
9 5 1; 7 7 3	0.944	0.954	0.958	0.987
10 4 0	—	0.916	0.924	—
10 4 2	—	—	0.905	0.932
8 8 0	0.863	—	0.876	—
11 3 1; 9 7 1	0.853	0.862	0.867	—
9 5 5	—	—	—	—
11 3 2; 10 5 3	0.843	—	—	—
9 7 2; 7 7 6	—	—	—	—
10 6 0; 8 6 6	—	—	0.850	0.876

La structure cristalline de l'hexachloroiridite d'ammonium étant connue [15], il a été très facile de constater, voire même qualitativement, que les trois autres complexes étaient isomorphes avec lui.

Les hexachloroiridates de potassium, ammonium, rubidium et césium appartiennent au système cubique à faces centrées.

Les valeurs des paramètres "a", groupe d'espace et nombre de molécules par maille sont groupées dans le tableau 1 et les valeurs des distances réticulaires d et des indices $h k l$ dans le tableau 2.

Si on prend en considération les rayons des cations [20] (K^+ : 1.33 Å; NH_4^+ : 1.42 Å; Rb^+ : 1.48 Å; Cs^+ : 1.69 Å) on remarque que les dimensions des paramètres varient dans le même ordre.

Quelques remarques sur le spectre infrarouge de l'anion complexe $(IrCl_6)^{-2}$

L'analyse du spectre infrarouge des complexes étudiés peut nous donner des informations sur les vibrations de la liaison Ir—Cl.

D'après Nakamoto [21] les groupements moléculaires du type MeX_6 , dont fait partie aussi le complexe $(IrCl_6)^{-n}$, ont une structure octaédrique et peuvent engendrer six modes normaux de vibration ($\nu_1 \rightarrow \nu_6$). Les vibrations ν_1 , ν_2 et ν_5 sont des vibrations Raman actives alors que les vibrations ν_3 et ν_4 sont actives en infrarouge.

La fréquence de la vibration de valence pour la liaison Me—Cl dans les complexes du type $(MeCl_6)^{-2}$ (Me = Re, Os, Ir, Pd, Pt) a été connue pour la première fois par Adams [22]. Pour l'ion complexe $(IrCl_6)^{-2}$ Adams et al. [23] trouvent une absorption entre 316 et 324 cm^{-1} , attribuée à la vibration de valence ν_3 .

Hiraishi et al. [24] ont trouvé pour les hexachlorocomplexes une bande d'absorption, avec une fréquence entre 350 et 300 cm^{-1} , qu'ils attribuent à la vibration triplement dégénérée de valence ν_3 . Pour l'hexachloroiridate de potassium ils ont trouvé une bande d'absorption à 350 cm^{-1} .

Jenkins et Shaw [25] attribuent à la liaison Ir—Cl une vibration avec une fréquence entre 320 et 303 cm^{-1} .

Tableau 3

Valeurs des maximums d'absorption infrarouge de la vibration de valence (ν_3) de la liaison Ir—Cl des hexachloroiridates de potassium, ammonium, rubidium et césium

Complexe	$\nu_3(cm^{-1})$	Rayon du cation (Å)
$K_2(IrCl_6)$	323	1.33
$(NH_4)_2(IrCl_6)$	316	1.42
$Rb_2(IrCl_6)$	310	1.48
$Cs_2(IrCl_6)$	308	1.69

Nous avons essayé d'établir l'influence des cations de la sphère extérieure du complexe sur la fréquence d'absorption de la vibration de valence de la liaison Ir-Cl.

La famille des quatre complexes isomorphes nous a offert la possibilité d'observer l'influence d'un seul facteur variable, le cation, sur la liaison Ir-Cl.

Les quatre complexes présentent une absorption due à la vibration de valence (ν_3) de la liaison Ir-Cl avec des maximums variant entre 323 et 308 cm^{-1} , les valeurs sont groupées dans le tableau 3.

Il y a un certain ordre dans le déplacement du maximum de la bande d'absorption considérée. Le maximum se déplace vers les basses fréquences quand le rayon de l'ion métallique, calculé à l'état cristallin, augmente.

C'est un phénomène en parfaite concordance avec les prévisions théoriques.

Conclusions

A la suite des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons préciser les conclusions suivantes :

1 - Du point de vue structural, les hexachloroiridates de potassium, rubidium, césium et ammonium sont isomorphes et cristallisent dans le système cubique à faces centrées. Les paramètres de la maille ont été calculés.

2 - La dissociation thermique des hexachloroiridates de potassium, rubidium et césium se poursuit en deux étapes à des températures supérieures à 500°.

Pour expliquer le mécanisme de la dissociation deux hypothèses ont été faites en admettant comme produits intermédiaires le trichlorure d'iridium ou l'hexachloroiridite correspondant.

3 - L'hexachloroiridate d'ammonium se décompose en une seule étape à 426°. En atmosphère inerte le résidu est constitué par l'iridium métallique.

4 - L'analyse du spectre infrarouge des quatre complexes a montré que la bande d'absorption de la vibration de valence (ν_3) de la liaison Ir-Cl est située entre 323 et 308 cm^{-1} et varie en fonction du rayon du cation de la sphère extérieure du complexe.

Bibliographie

1. J. VAUQUELIN, *Ann. Chim.*, 89 (1814) 234.
2. J. J. BERZELIUS, *Pogg. Ann.*, 13 (1828) 470.
3. U. ANTONY, *Gazz. Chim. Ital.*, 23 (1893) 186.
4. G. GIRE, *Ann. Chim.*, (10) 4 (1925) 184, 370.
5. K. SEUBERT, *Ber.*, 11 (1878) 1769.
6. F. KORTEN, *Dissert.*, Bonn, 1905, 44.
7. M. DELÉPINE, *Ann. Chim.*, (9) 7 (1917) 277.
8. G. GIRE, *Compt. Rend.*, 176 (1923) 241.
9. F. PUCHE, *Ann. Chim.*, 9 (1938) 233.
10. A. GUTBIER et F. LINDNER, *Z. phys. Chem.*, 69 (1909) 307.
11. M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, (4) 3 (1908) 901.

12. A. GUTBIER et M. RIESS, *Ber.*, 42 (1909) 3909.
13. CH. KLIxBUELL-JOERGENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 17 (1963) 1034.
14. G. B. KAUFFMAN et L. A. TETER, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 223.
15. G. B. BOKII et P. J. USSIKOV, *C. rend. Ac. Sc. URSS* 26 (1940) 782; *ASTM-Cards* 9—396.
16. L. WÖHLER et S. STREICHER, *Ber.*, 46 (1918) 1581.
17. M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, (4) 15 (1914) 237.
18. E. WICHERS, R. GILCHRIST et W. H. SWANGER, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, 76 (1928) 623.
19. M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim. France*, (1956) 282.
20. *Handbook of Physics and Chemistry*, Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland, Ohio, USA, 1964, p. 3393.
21. K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. I. Wiley and Sons, New York—London, 1963, p. 118.
22. D. M. ADAMS *Proc. Chem. Soc.*, (1961) 335.
23. D. M. ADAMS, J. CHATT, J. M. DAVIDSON et J. GENETT, *J. Chem. Soc.*, (1963) 2189.
24. J. HIRASHI, J. NAKAGAWA et T. SHIMANOUCI, *Spect. Acta*, 20 (1964) 819.
25. J. M. JENKINS et B. L. SHAW, *J. Chem. Soc.* (1965) 6789.

RÉSUMÉ — Les hexachloroiridates de potassium, ammonium, rubidium et césium forment une famille de complexes isomorphes qui cristallisent dans le système cubique à faces centrées. La dissociation thermique des hexachloroiridates de potassium, rubidium et césium, sous atmosphère inerte, se déroule en deux étapes à des températures supérieures à 500° en donnant l'iridium métallique et le chlorure correspondant qui se volatilise partiellement. La bande d'absorption infrarouge de la vibration de valence (ν_3) de la liaison Ir—Cl est située entre 323 et 308 cm^{-1} .

ZUSAMMENFASSUNG — Die Hexachloroiridate von Kalium, Ammonium, Rubidium und Caesium kristallisieren im kubischen System, flächenzentriert. Die thermische Dissoziation der erwähnten Hexachloroiridate verläuft in inerter Atmosphäre in zwei Stufen über 500°, wobei metallisches Iridium entsteht und ein Teil des entsprechenden Chlorids sich verflüchtigt. Die Schwingungsfrequenz (ν_3) im Infraroten der Cl—Ir Bindung liegt zwischen 323 und 308 cm^{-1} .

Резюме — Гексахлориридиаты (IV) калия, аммония, рубидия и цезия являются изоморфными и кристаллизуются в кубической системе: куб на грани центр. Термораспад в инертной атмосфере вышеуказанных комплексов происходит в две ступени, выше 500°, и при этом получаются металлический иридий и соответствующий хлорид, часть которого испаряется. Вибрация (ν_3) связи Ir—Cl находится в инфракрасном спектре в области волновых чисел 323—308 cm^{-1} .