

Elektronenspektren der Fluoro-Chloro-Iridate(IV), $[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-5$

W. Preetz und D. Tensfeldt

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel

Z. Naturforsch. **39a**, 966–974 (1984); eingegangen am 10. August 1984

Electronic Spectra of Fluoro-Chloro-Iridates(IV), $[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-5$

The electronic absorption spectra of the solid tetramethylammonium salts of $[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-5$, including the stereoisomers for $n = 2, 3, 4$, were measured in KCl pellets at 10 K, the electronic Raman spectra (ER) on rotating samples of the pure complex salts at 80 K. The strong bands in the UV/VIS region are assigned as charge-transfer transitions from $\sigma(t_{1u})$, $\pi(t_{1g}, t_{1u}, t_{2u})$ Cl orbitals into the $\pi(t_{2g}^5)$ Ir(IV) level. The observed splittings and shifts are interpreted by qualitative MO treatment according to the point groups D_{4h} , C_{4v} , C_{3v} and C_{2v} of the mixed ligand complexes. Two weak bands in the NIR region between 1650 and 2000 nm are assigned to intraconfigurational transitions within the $^2T_{2g}(\text{O}_h)$ ground term, split by spin-orbit coupling ($5000-6000\text{ cm}^{-1}$) and lowered symmetry ($30-110\text{ cm}^{-1}$) into three Kramers doublets. The assignment of the O–O transitions is confirmed by stronger bands at the same frequencies in the ER spectra. They are coupling preferably with odd vibration modes in the absorption and with even modes in the ER spectra. The hypsochromic shift of the d–d-bands corresponds with the increase of the relativistic nephelauxetic ratio β^* from 0.75 to 0.90 and indicates the loss of covalency with increasing number of F ligands.

Einleitung

Die elektronischen Übergänge im sichtbaren und UV-Bereich von $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ und anderen oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen sind zuerst von Jørgensen auf der Grundlage der MO-Theorie als Elektronenübertragungsvorgänge aus Liganden-niveaus zum Zentralion (CT-Übergänge) gedeutet worden [1–3]. Diese Interpretation ist durch Analyse der optischen Absorptionsspektren bestätigt und durch Untersuchungen zum magnetischen Zirkulardichroismus [4, 5], Messungen der Photoelektronenspektren [6] sowie neuerdings durch Rechnungen nach der X α -MO-Methode [7] verfeinert worden. Auch die CT-Spektren einiger gemischter Hexahalogenokomplexe aus den Serien $[\text{IrCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ und $[\text{OsCl}_n\text{I}_{6-n}]^{2-}$ ließen sich auf dieser Grundlage diskutieren [5, 8, 9]. Die Zuordnung wird dabei um so schwieriger, je weiter die Punktsymmetrie erniedrigt ist und je weniger sich die Liganden in ihren optischen Elektronegativitäten unterscheiden. Im Vergleich zu den anfangs registrierten Lösungsspektren erreicht man zwar durch Messung bei tiefer Temperatur (10 K) eine

beträchtliche Verbesserung der Auflösung, dennoch ist mit Überlagerungen der aufgrund niedriger Symmetrie und durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Banden zu rechnen.

Wie im folgenden ausgeführt wird, bieten die kürzlich dargestellten Fluoro-Chloro-Iridate(IV) des Typs $(\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n})^{2-}$, von denen für $n = 2, 3, 4$ auch die reinen Stereoisomeren isoliert wurden, wesentlich günstigere Voraussetzungen für die Zuordnung der im UV-Bereich gemessenen CT-Banden [10]. Außerdem werden die im NIR-Gebiet registrierten Intrakonfigurationsübergänge innerhalb des durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Grundzustands von Ir(IV) diskutiert.

Ergebnisse und Diskussion

Elektronenübertragungsspektren

Bei den im sichtbaren und nahen UV-Bereich (bis 50000 cm^{-1}) des Absorptionsspektrums von $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ beobachteten CT-Banden handelt es sich um Einelektronenübergänge aus $\sigma(t_{1u})$ und $\pi(t_{1g}, t_{1u}, t_{2u})$ -Orbitalen der Cl-Liganden in d(πt_{2g}^5 , HOMO bzw. σe_g , LUMO)-Niveaus von Ir(IV). Sowohl die Analyse der optischen Absorptionsspektren als auch Rechnungen haben zu der folgen-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz, Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel.

0340-4811 / 84 / 1000-0966 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

den nach steigenden Energien geordneten Reihe der MO's geführt [3, 7]:

$$d_g < dt_{2g} < \pi t_{1g} < (\pi + \sigma) t_{1u} < \pi t_{2u} \\ < (\sigma + \pi) t_{1u} < \pi t_{2g} < \sigma(e_g, a_{1g}).$$

Da sowohl der Grundzustand t_{2g}^5 als auch die nach Übergang eines Elektrons vorliegenden angeregten Konfigurationen $dt_{2g}^6 \pi(t_{1g}, t_{1u}, t_{2u})^5$ jeweils nur einen Dublett-Term ergeben, sind die CT-Übergänge generell spin- und aus den t_{1u} - und t_{2u} -Niveaus auch Laporte-erlaubt, aus t_{1g} dagegen Laporte-verboten. Dementsprechend zeigt das Spektrum von $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ eine schwache (578 nm) und zwei intensive CT-Banden (496 und 445 nm). Bei höherer Energie werden noch die Übergänge aus den Mischorbitalen $(\sigma + \pi) t_{1u} \rightarrow t_{2g}$ (305 nm) und $(\pi + \sigma) t_{1u} \rightarrow e_g$ (237 nm) beobachtet. Bei der genaueren Behandlung ist zwar für $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ von einer geringeren als der angenommenen O_h -Symmetrie auszugehen, und die Spin-Bahn-Kopplung durch die Liganden ($\xi_{\text{Cl}} \sim 600 \text{ cm}^{-1}$) ist zu berücksichtigen [3]. Die dadurch bedingten Aufspaltungen sind aber im Vergleich zu den Halbwertsbreiten der CT-Banden zu gering, um aufgelöst zu werden.

In Abb. 1 sind die CT-Spektren der Serie der Tetramethylammoniumsalze, $(\text{TMA})_2[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]$, $n = 0-5$, zusammen mit den angepaßten MO-Diagrammen wiedergegeben. Bei den fluorhaltigen Komplexen wird von der grundsätzlich gleichen Reihenfolge der Energieniveaus wie im $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ ausgegangen. Die Koordinierung verschiedener Liganden bewirkt jedoch durch Erniedrigung der Punktsymmetrie beträchtliche Aufspaltungen der entarteten Zustände. Wegen der großen Unterschiede der optischen Elektronegativitäten (Cl: 3,0; F: 3,9) erscheint eine Separierung der 6σ - und 12π -Orbitale der Liganden in solche, die zu F und andere, die zu Cl gehören, gerechtfertigt. Alle Niveaus der F-Liganden sind soweit abgesenkt, daß die davon ausgehenden CT-Übergänge jenseits der Meßgrenze von 200 nm liegen. Ihre genaue Lage ist nicht bekannt, was in den Schemata durch schräg nach unten weisende Pfeile angedeutet ist. Die beobachtbaren CT-Übergänge erfolgen demnach ausschließlich aus Orbitalen der Cl-Liganden. Die Separierung wird gruppentheoretisch entsprechend den Punktgruppen der verschiedenen Komplexe vorgenommen.

Mit steigendem Fluorgehalt verringert sich die Anzahl der zu berücksichtigenden Niveaus, und

dementsprechend werden die CT-Spektren und zugehörigen MO-Diagramme zunehmend übersichtlicher.

Die mit steigenden n -Werten einhergehende Zunahme der Summe der optischen Elektronegativitäten aller Liganden hat eine Erschwerung des Ladungsübergangs zur Folge, die man an der systematischen hypsochromen Verschiebung der einander entsprechenden Banden erkennt. Von den Stereoisomeren weisen erwartungsgemäß diejenigen mit der höheren Punktsymmetrie die einfacheren Spektren auf.

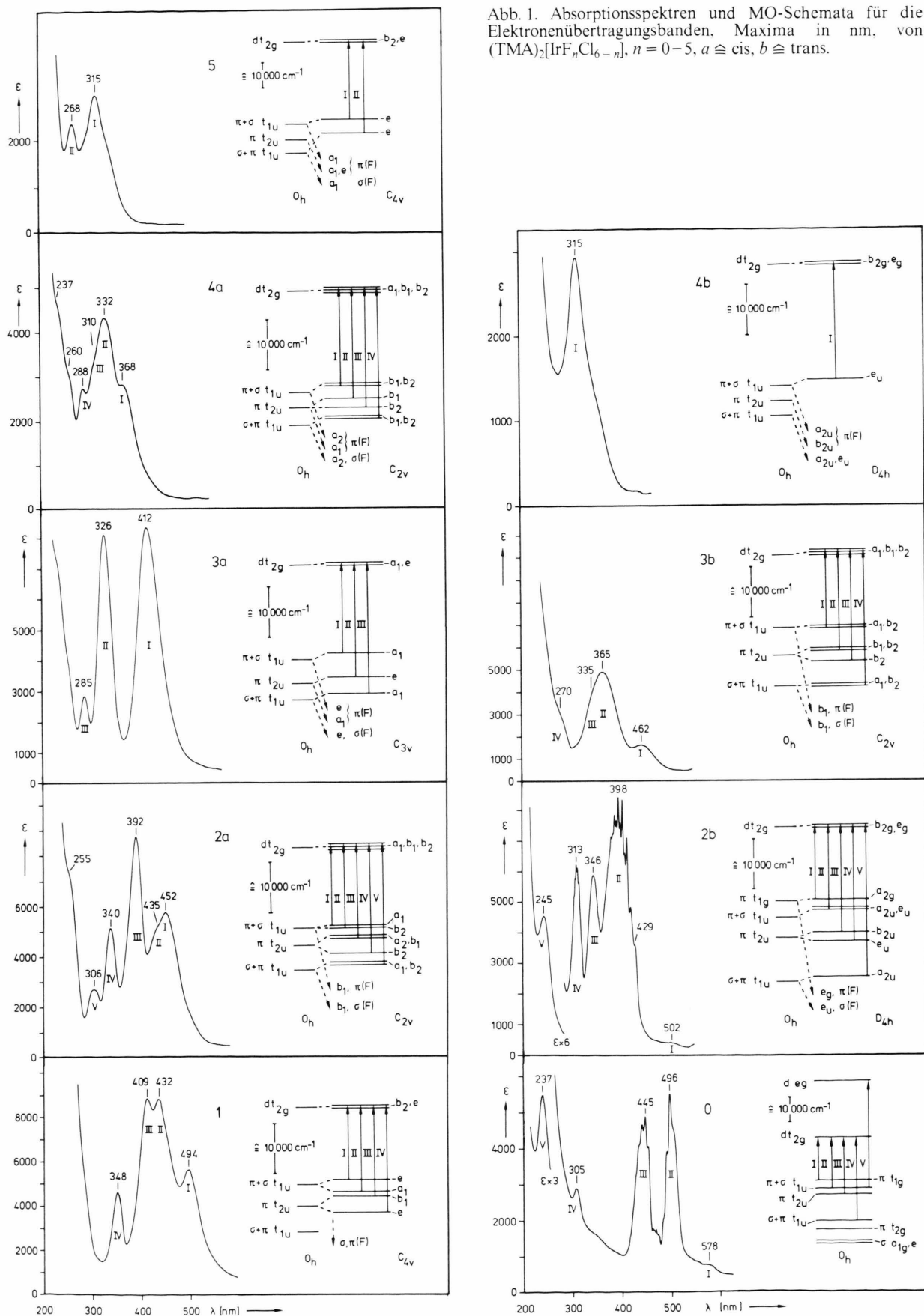
Die als Folge des trans-Effekts bereits schwingungsspektroskopisch nachgewiesene festere Bindung der Cl-Liganden in unsymmetrischen F–Ir–Cl-Achsen, verglichen mit symmetrischen Gruppierungen Cl–Ir–Cl [10], ist auch in den CT-Spektren erkennbar. So findet man bei **1**, **2a** und **3b**, in denen beide Typen nebeneinander vorliegen, Aufspaltungen bzw. starke Verbreiterungen. Die jeweils längerwelligen Teilbanden werden Übergängen von trans-gefestigten und damit dem Zentralion näheren Cl-Liganden, die kürzerwelligen von normalgebundenen der symmetrischen Cl–Ir–Cl-Achsen zugeordnet. Bei **2b** und **4b** mit ausschließlich symmetrisch koordinierten Achsen treten dementsprechend die CT-Banden bei relativ hohen, bei **3a**, **4a** und **5** mit ausschließlich trans-gefestigten Cl-Liganden bei relativ niedrigen Energien auf.

In den gut aufgelösten Spektren von **0** und **2b** ist auf einigen Banden eine ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur erkennbar. Diese ist für **0** schon von anderer Seite ausführlich diskutiert worden [11]. In Abb. 2 ist der interessierende Teil des CT-Spektrums von **2b** in größerer Spreizung wiedergegeben.

In D_{4h} -Symmetrie ist die Elektronenkonfiguration des Grundzustands mit $b_{2g}^1 (dt_{2g}^5)$ entsprechend dem Grundterm ${}^2B_{2g}$ gegeben. Die beobachtbaren paritätserlaubten Übergänge erfolgen aus den MO's der Rassen a_{2u} , b_{2u} und e_u . Nach der elektronischen Anregung ergeben sich die Dubletterme ${}^2A_{2u}$, ${}^2B_{2u}$ und 2E_u . Aus den Grund- und angeregten Zuständen resultieren mit dem Dipolmomentoperator, der bei D_{4h} -Symmetrie mit den Komponenten a_{2u} und e_u transformiert, die folgenden Produkte:

$${}^2A_{2u} \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} {}^2B_{2g} = \begin{pmatrix} b_{2g} \\ e_g \end{pmatrix}, \quad {}^2B_{2u} \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} {}^2B_{2g} = \begin{pmatrix} a_{2g} \\ e_g \end{pmatrix}, \\ {}^2E_u \begin{pmatrix} a_{2u} \\ e_u \end{pmatrix} {}^2B_{2g} = \begin{pmatrix} e_g \\ b_{2g} + [b_{1g}] + a_{2g} + a_{1g} \end{pmatrix}.$$

Abb. 1. Absorptionsspektren und MO-Schemata für die Elektronenübertragungsbanden. Maxima in nm, von $(\text{TMA})_2[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]$, $n = 0-5$, $a \cong \text{cis}$, $b \cong \text{trans}$.



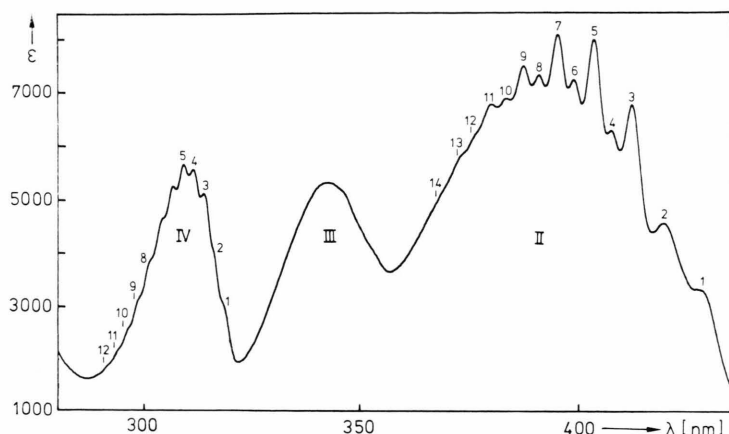


Abb. 2. Schwingungsfeinstruktur der CT-Übergänge von trans-(TMA)₂[IrF₂Cl₄], **2b**, vgl. Tabelle 1.

Da die totalsymmetrische Darstellung a_{1g} nur im letzten Fall auftritt, sind nur die CT-Übergänge aus Niveaus der Rasse e_u orbital-erlaubt. Für die beiden anderen Übergänge muß dagegen die Kopplung mit symmetrischen Schwingungen der Rassen B_{2g} oder E_g angenommen werden.

Die Feinstruktur der breiten und intensivsten CT-Bande II weist zwei ineinander verschachtelte Progressionen von Maxima abwechselnd größerer und kleinerer Intensität auf. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß das mit dem Vorliegen von zwei nahe beieinander liegenden elektronischen Übergängen zu tun hat. Wegen der symmetrischen Form der Bande wird aber bei der hier gegebenen Interpretation nur ein spin-, paritäts- und orbital-erlaubter Übergang am längstwelligen Nebenmaximum bei 429 nm angenommen. Wegen des Ladungsübergangs $\pi(\text{Cl}) \rightarrow d(\text{Ir})$ kommen nur Kopplungen mit Schwingungen der IrCl₄-Ebene in Betracht. Die Serie der stärkeren Peaks mit mittlerem Abstand von 510 cm⁻¹ liegt in der Größenordnung der doppelten Frequenzen der Valenzschwingungen: ν_1 , A_{1g} , $\nu_8(\text{IrCl}_4)$: 338 und ν_9 , E_u , $\nu_{as}(\text{ClIrCl})$: 315 cm⁻¹ [10, 12]. Während die Kopplung mit ν_1 generell möglich ist, folgt aus dem direkten Produkt $E_u \times E_u = A_{1g} + [A_{2g}] + B_{1g} + B_{2g}$, daß nur jeder zweite Oberton von ν_9 mit seiner A_{1g} -Komponente zur orbital-erlaubten Kopplung führt. Die Hauptserie der Schwingungsfeinstruktur wird demnach geprägt durch die geradzahigen Obertöne der unsymmetrischen Valenzschwingung im elektronisch angeregten Zustand ν_9^* , die gegenüber dem Grundzustand um ca. 20% erniedrigt ist. Nimmt man für ν_1^* eine Erniedrigung gegenüber ν_1 von etwa 25%

an, so läßt sich die Nebenserie durch Kopplung mit der symmetrischen Valenzschwingung interpretieren. Es kann nicht entschieden werden, ob es sich um eine längere Folge von Obertönen handelt, von denen die geradzahigen mit der Hauptserie koinzidieren, oder ob einfache Kombinationstöne der stärkeren Maxima mit ν_1^* vorliegen. Die Progressionen und Zuordnungen beider Serien sind in Tab. 1 enthalten.

Die CT-Bande III, die dem Übergang $\pi(b_{2u}) \rightarrow d(b_{2g})$ zugeordnet wird, ist orbital-verboden und weist vielleicht aus diesem Grunde keine Schwingungsstruktur auf. Eine solche tritt dagegen wieder bei der total erlaubten Bande IV hervor. Die mittlere Progression $\Delta\nu \sim 245 \text{ cm}^{-1}$ läßt sich als Folge der Obertöne von ν_1^* erklären, Tab. 1. Aus den hohen Schwingungsquantenzahlen für die Franck-Condon-Maxima, Bande II: $\nu_{00} + 8\nu_9^*$; Bande IV: $\nu_{00} + 4\nu_1^*$, ist zu schließen, daß die elektronische Anregung mit einer ungewöhnlich starken Bindungsaufweitung verbunden ist [13–15].

Intrakonfigurationsübergänge

Im nahen infraroten Bereich (NIR) treten im Vergleich zu den sehr intensiven und breiten CT-Banden wesentlich schwächere, aber schärfere Absorptionen auf, Abbildung 3. Es handelt sich um Intrakonfigurationsübergänge innerhalb des durch Spin-Bahn-Kopplung und Symmetrierniedrigung aufgespaltenen Grundterms $^2T_{2g}$. Aus diesem folgen in der Doppelgruppe O_h^* die Zustände Γ_8 und Γ_7 , von denen letzterer für low-spin d^5 -Konfigurationen Grundzustand ist [16]. Bei den ge-

Tab. 1. Schwingungsfeinstruktur der CT-Übergänge I–V von trans-(TMA)₂[IrF₂Cl₄], **2b**, bei 10 K.

	λ [nm]	ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
I	502	19 920		$^2A_{2g} \rightarrow ^2B_{2g}$
II	1	429.9	23 260	$^2E_u \rightarrow ^2B_{2g}$
	2	421.4	23 730	1 + $2\nu_9^*$
	3	412.8	24 225	1 + $4\nu_9^*$
	4	408.1	24 504	1 + $4\nu_9^* + \nu_1^*$
	5	404.3	24 734	1 + $6\nu_9^*$
	6	399.7	25 019	1 + $6\nu_9^* + \nu_1^*$
	7	396.1	25 246	1 + $8\nu_9^*$
	8	391.9	25 517	1 + $8\nu_9^* + \nu_1^*$
	9	388.3	25 753	1 + $10\nu_9^*$
	10	384.3	26 021	1 + $10\nu_9^* + \nu_1^*$
	11	381.0	26 247	1 + $12\nu_9^*$
	12	377.0	26 527	1 + $12\nu_9^* + \nu_1^*$
	13	373.8	26 753	1 + $14\nu_9^*$
	14	369.9	27 033	1 + $14\nu_9^* + \nu_1^*$
III	346.0	28 902		$^2B_{2u} \rightarrow ^2B_{2g}$
IV	1	319.1	31 337	$^2E_u \rightarrow ^2B_{2g}$
	2	316.6	31 582	1 + ν_1^*
	3	314.2	31 827	1 + $2\nu_1^*$
	4	311.7	32 082	1 + $3\nu_1^*$
	5	309.3	32 331	1 + $4\nu_1^*$
	6	306.9	32 584	1 + $5\nu_1^*$
	7	304.8	32 808	1 + $6\nu_1^*$
	8	302.5	33 053	1 + $7\nu_1^*$
	9	300.3	33 298	1 + $8\nu_1^*$
	10	298.1	33 543	1 + $9\nu_1^*$
	11	296.0	33 788	1 + $10\nu_1^*$
	12	293.8	34 033	1 + $11\nu_1^*$
V	245.0	40 816		$^2A_{2u} \rightarrow ^2B_{2g}$

mischten Fluoro-Chloro-Iridaten(IV) der Punktgruppen D_{4h}, C_{4v}, C_{3v} und C_{2v} spaltet Γ_8 in die beiden Kramersschen Dubletts Γ und Γ' auf, in die die Übergänge $\Gamma \rightarrow \Gamma$ und $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ möglich sind, Abbildung 4.

Die den NIR-Absorptionsspektren entnommenen Energien der angeregten Niveaus Γ und Γ' , die zugehörigen Extinktionskoeffizienten und die Abstände $\Delta_{\Gamma\Gamma'}$ sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die durch Symmetrierniedrigung bedingte Aufspaltung $\Delta_{\Gamma\Gamma'}$ ist gering und erreicht bei **2a** mit 111 cm⁻¹ ihren maximalen Wert. Mit zunehmendem Fluor-gehalt zeigt sie abnehmende Tendenz und ist in **5** nicht mehr aufgelöst. Unter der Annahme, daß Γ und Γ' entsprechend dem Schwerpunktsatz aus Γ_8 hervorgehen, wird die durch die Spin-Bahn-Kopplung verursachte wesentlich größere Aufspaltung δ berechnet. Daraus folgt $\xi_{\text{Kompl.}}$, wenn man vereinfachend Wechselwirkungen mit höher liegenden

Termen vernachlässigt und für die Spin-Bahn-Kopplung $\frac{3}{2}\xi$ setzt. Mit der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten des freien Ir^{IV}-Ions $\xi_{\text{gas}} = 4500 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich das relativistisch nephelauxetische Verhältnis $\beta^* = \xi_{\text{Kompl.}}/\xi_{\text{gas}}$ [3], Tabelle 2.

Die beobachtete hypsochrome Verschiebung der Übergänge Γ und Γ' und entsprechend das Ansteigen der β^* -Werte von 0,75 auf 0,90 zeigen die Abnahme der kovalenten Bindungsanteile in den gemischten Komplexen mit zunehmender Anzahl der F-Liganden an.

In Abb. 3 sind über den Absorptions- die zugehörigen elektronischen Ramanspektren (ER) wiedergegeben. Aus apparatetechnischen Gründen (NIR: wellenlängenlinear, ER: wellenzahlenlinear) stimmen die Skalen oben und unten nur annähernd überein. Nach den Auswahlregeln sind Intrakonfigurationsübergänge im Absorptionsspektrum paritätsverboten, aber als magnetische Dipolstrahlung erlaubt und können daher im Ramanspektrum beobachtet werden [17–19]. Für die genaue Zuordnung von Γ und Γ' ist entscheidend, daß für diese die O–O-Übergänge in den ER-Spektren stets als intensivste und in der Mehrzahl der Fälle als einzige Ramansignale auftreten. In den NIR-Spektren ergeben sie demgegenüber meistens nur sehr schwache Banden. Zur höherfrequenten Seite schließen sich stets eine größere Anzahl weiterer Maxima an. Diese lassen sich als Kopplungen der elektronischen Übergänge mit Schwingungen interpretieren. Alle in Abb. 3 numerierten Banden der NIR- bzw. ER-Spektren sind in Tab. 3 mit ihrer Zuordnung zusammengestellt. Bezüglich der Bezeichnung und der Frequenzen der Schwingungen

Tab. 2. Intrakonfigurationsübergänge $\Gamma \rightarrow \Gamma$ und $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ der Komplexsalze (TMA)₂[IrF_nCl_{6-n}], $n = 1-5$, $a \cong \text{cis}$, $b \cong \text{trans}$. ν , $\Delta_{\Gamma\Gamma'}$, δ und ξ_{kompl} [cm⁻¹], ϵ [cm² · mMol] bei 10 K.

n	$\Gamma \rightarrow \Gamma$		$\Gamma \rightarrow \Gamma'$		$\Delta_{\Gamma\Gamma'}$	δ	ξ_{kompl}	β^*
	ν	ϵ	ν	ϵ				
1	5056	85	5139	125	83	5098	3398	0,75
2a	5092	30	5203	35	111	5148	3432	0,76
2b	5198	10	5280	50	82	5239	3492	0,78
3a	5754	1100	5821	530	67	5788	3858	0,86
3b	5476	750	—	—	—	5476	3650	0,81
4a	5741	1550	5775	1200	34	5758	3838	0,85
4b	5945	10	6006	30	61	5976	3984	0,89
5	6068	1850	—	—	—	6068	4045	0,90

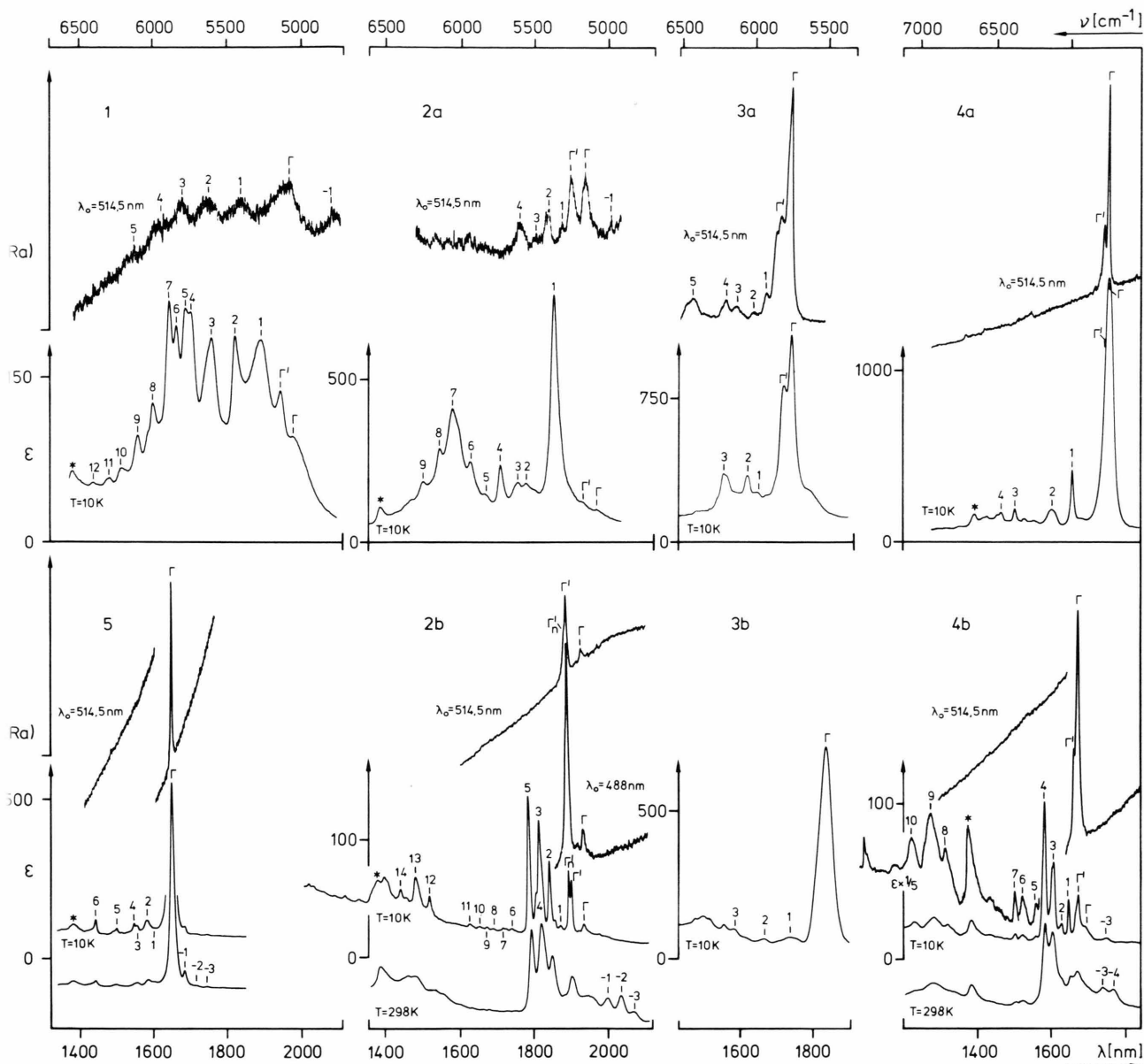


Abb. 3. NIR-Absorptionsspektren (unten) und elektronische Ramanspektren (oben) von $(\text{TMA})_2[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]$, $n = 0-5$, $a \cong \text{cis}$, $b \cong \text{trans}$, vgl. Tab. 3. * = Quarzabsorption.

wird auf [10, 12] und [19, Tab. III] verwiesen. Die im 10 K-Absorptionsspektrum von **2b** beobachtete Aufspaltung des höherfrequenten elektronischen Übergangs in Γ' und Γ'' , die man als Schulter auch im ER-Spektrum erkennt, deutet auf nichtäquivalente Lagen des Komplexions in der Elementarzelle hin.

Der Vergleich der ϵ -Werte zeigt, daß die elektronischen Übergänge in den NIR-Spektren vor

allem durch Kopplung mit unsymmetrischen Schwingungen die größten Intensitäten erlangen. Das zeigt sich am eindrucksvollsten an den zentrosymmetrischen Spezies **2b** und **4b**. Durch Kopplung der O—O-Übergänge mit allen vorkommenden Schwingungen ungerader Parität entsteht die erste Serie scharfer und relativ intensiver Banden. Die sich anschließende Folge sehr schwacher Absorptionen resultiert aus der Kopplung mit den ersten Ober-

Tab. 3. Zuordnung der Intrakonfigurationsübergänge mit Schwingungsfeinstruktur in den NIR- und ER-Spektren von $[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-5$, $a \equiv \text{cis}$, $b \equiv \text{trans}$, vgl. Abbildung 2.

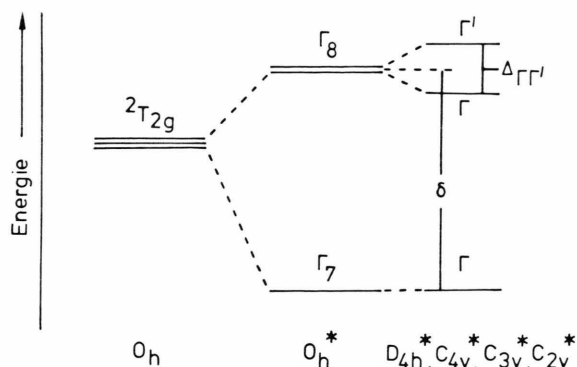
	λ [nm]	ν [cm ⁻¹]	ϵ [cm ² /mMol]	Zuordnung
1	NIR, (TMA)-Salz, 10 K; $\nu_2: \nu(\text{IrCl})$, A_1 : 340 cm ⁻¹ $\nu_4: \pi(\text{IrCl}_4)$, A_1 : 173 cm ⁻¹ $\nu_7: \delta_{\text{sc}}(\text{IrCl}_4)$, B_2 : 180 cm ⁻¹ $\nu_8: \nu_{\text{as}}(\text{ClIrCl})$, E: 324 cm ⁻¹			
	1978	5056	85	Γ
	1946	5139	125	Γ'
1	1894	5280	150	$\Gamma' + \nu_4$, $\Gamma + \nu_2$, $\Gamma + \nu_8$
2	1825	5479	180	$\Gamma' + \nu_2$, $\Gamma' + \nu_8$
3	1762	5675	180	$\Gamma + 2 \nu_8$, $\Gamma + 2 \nu_2$
4	1707	5858	200	$\Gamma' + 2 \nu_8$
5	1692	5910	210	$\Gamma' + 2 \nu_2$
6	1668	5995	185	$\Gamma + 3 \nu_8$
7	1644	6083	220	$\Gamma + 3 \nu_2$
8	1604	6234	100	$\Gamma' + 3 \nu_2$
9	1562	6402	90	$\Gamma + 4 \nu_8$, ($\Gamma + 4 \nu_2$)
10	1519	6583	55	$\Gamma' + 4 \nu_2$
11	1484	6739	45	$\Gamma + 5 \nu_8$
12	1442	6935	40	$\Gamma' + 5 \nu_2$
	ER, Cs-Salz, 80 K			
-1	2086	4795		$\Gamma - \nu_2$
	1961	5100		Γ , (Γ')
1	1838	5440		$\Gamma + \nu_2$
2	1779	5620		$\Gamma + \nu_2 + \nu_7$
3	1724	5800		$\Gamma + \nu_2 + 2 \nu_7$
4	1672	5980		$\Gamma + \nu_2 + 3 \nu_7$
5	1629	6140		$\Gamma + \nu_2 + 4 \nu_7$
2a	NIR, (TMA)-Salz, 10 K; $\nu_2: \nu_5(\text{IrCl}_2)$, A_1 : 349 cm ⁻¹ $\nu_3: \nu_5(\text{IrF}_2)$, A_1 : 527 cm ⁻¹ $\nu_5: \delta_{\text{sc}}(\text{IrCl}_2)$, A_1 : 174 cm ⁻¹ $\nu_{12}: \nu_{\text{as}}(\text{IrCl}_2)$, B_2 : 324 cm ⁻¹ $\nu_{13}: \nu_{\text{as}}(\text{IrF}_2)$, B_2 : 486 cm ⁻¹			
	1964	5092	30	Γ
	1922	5203	35	Γ'
1	1850	5405	750	$\Gamma + \nu_{12}$
2	1776	5631	90	$\Gamma + \nu_3$
3	1752	5708	100	$\Gamma + 2 \nu_{12}$
4	1705	5865	160	$\Gamma + \nu_{12} + \nu_{13}$
5	1664	6010	35	$\Gamma + 3 \nu_{12}$
6	1624	6158	70	$\Gamma + 2 \nu_3$
7	1577	6341	370	$\Gamma + \nu_{12} + 2 \nu_{13}$, $\Gamma + \nu_3 + 2 \nu_{12}$
8	1544	6477	80	$\Gamma + 2 \nu_3 + \nu_{12}$
9	1500	6667	100	$\Gamma + 3 \nu_3$
	ER, Cs-Salz, 80 K			
-1	2000	5000		$\Gamma - \nu_5$
	1936	5165		Γ
	1899	5265		Γ'
1	1876	5330		$\Gamma + \nu_5$
2	1842	5430		$\Gamma' + \nu_5$
3	1820	5495		$\Gamma + \nu_2$
4	1789	5590		$\Gamma' + \nu_2$

Tab. 3. (Fortsetzung)

	λ [nm]	ν [cm ⁻¹]	ϵ [cm ² /mMol]	Zuordnung
2b	NIR, (TMA)-Salz; $\nu_3: \nu_{\text{as}}(\text{FlrF})$, A_{2u} : 554 cm ⁻¹ $\nu_9: \nu_{\text{as}}(\text{ClIrCl})$, E_u : 315 cm ⁻¹ $\nu_{10}: \delta(\text{ClIrCl})$, E_u : 168 cm ⁻¹ $\nu_{11}: \delta(\text{FlrF})$, E_u : 247 cm ⁻¹			
	298 K			
-3	2054	4869	10	$\Gamma - \nu_9$
-2	2021	4948	20	$\Gamma - \nu_{11}$
-1	1984	5040	10	$\Gamma - \nu_{10}$
	10 K			
	1924	5198	10	Γ
	1892	5280	50	Γ'
	1885	5305	60	Γ_n
1	1862	5371	5	$\Gamma + \nu_{10}$
2	1834	5453	80	$\Gamma + \nu_{11}$, $\Gamma' + \nu_{10}$
3	1809	5527	125	$\Gamma + \nu_9$, $\Gamma' + \nu_{11}$
4	1798	5562	30	$\Gamma_n + \nu_{11}$
5	1781	5614	145	$\Gamma' + \nu_9$
6	1730	5780	3	$\Gamma + \nu_9 + \nu_{11}$
7	1706	5862	3	$\Gamma + 2 \nu_9$
8	1680	5952	3	$\Gamma' + 2 \nu_9$
9	1664	6010	3	$\Gamma' + \nu_3 + \nu_{10}$
10	1641	6094	3	$\Gamma + \nu_3 + \nu_9$
11	1621	6168	4	$\Gamma' + \nu_3 + \nu_9$
12	1512	6614	20	$\Gamma + 2 \nu_3 + \nu_9$
13	1476	6775	35	$\Gamma' + 2 \nu_3 + \nu_9$
14	1445	6920	15	$\Gamma' + 5 \nu_9$
3a	NIR, (TMA)-Salz, 10 K; $\nu_1: \nu_5(\text{IrF}_3)$, A_1 : 541 cm ⁻¹ $\nu_2: \nu_5(\text{IrCl}_3)$, A_1 : 345 cm ⁻¹ $\nu_4: \delta(\text{IrCl}_3)$, A_1 : 152 cm ⁻¹ $\nu_7: \nu_{\text{as}}(\text{IrCl}_3)$, E: 325 cm ⁻¹			
	1738	5754	1100	Γ
	1718	5821	530	Γ'
1	1644	6083	50	$\Gamma + \nu_7$
2	1621	6170	200	$\Gamma' + \nu_7$
3	1560	6410	240	$\Gamma' + \nu_1$
	ER, (TMA)-Salz, 80 K			
	1739	5750		Γ
	1721	5810		Γ'
1	1693	5905		$\Gamma + \nu_4$
2	1669	5992		$\Gamma' + \nu_4$
3	1638	6105		$\Gamma + \nu_2$
4	1621	6170		$\Gamma' + \nu_2$
5	1563	6400		$\Gamma' + \nu_1$
3b	NIR, Cs-Salz, 10 K; $\nu_8: \nu_{\text{as}}(\text{FlrF})$, B_1 : 552 cm ⁻¹ $\nu_{12}: \nu_{\text{as}}(\text{ClIrCl})$, B_2 : 339 cm ⁻¹			
	1826	5476	750	Γ
1	1726	5794	25	$\Gamma + \nu_{12}$
2	1660	6024	20	$\Gamma + \nu_8$
3	1572	6360	25	$\Gamma + \nu_8 + \nu_{12}$

Tab. 3. (Fortsetzung)

	λ [nm]	ν [cm ⁻¹]	ϵ [cm ² /mMol]	Zuordnung
4a NIR, (TMA)-Salz, 10 K; $\nu_1: \nu_s$ (FIRF), $A_1: 558\text{ cm}^{-1}$ $\nu_3: \nu_s$ (IrCl ₂), $A_1: 352\text{ cm}^{-1}$				
	1742	5741	1550	Γ
	1732	5775	1200	Γ'
1	1644	6083	320	$\Gamma + \nu_3$
2	1588	6297	100	$\Gamma + \nu_1$
3	1490	6711	75	$\Gamma + \nu_1 + \nu_3$
4	1454	6878	50	$\Gamma + 2 \nu_1$
ER, (TMA)-Salz, 80 K				
	1739	5750		Γ
	1732	5775		Γ'
4b NIR, (TMA)-Salz; $\nu_3: \nu_{as}$ (ClIrCl), $A_{2u}: 335\text{ cm}^{-1}$ $\nu_9: \nu_{as}$ (FIRF), $E_u: 554\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{10}: \delta$ (FIRF), $E_u: 234\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{11}: \delta$ (ClIrCl), $E_u: 155\text{ cm}^{-1}$				
		298 K		Parität
-4	1758	5688	15	$\Gamma' - \nu_3$ u
-3	1730	5780	10	$\Gamma' - \nu_{10}$ u
		10 K		
	1682	5945	10	Γ
	1665	6006	30	Γ'
1	1638	6105	25	$\Gamma + \nu_{11}$ u
2	1622	6165	10	$\Gamma' + \nu_{11}$ u
3	1600	6250	60	$\Gamma' + \nu_{10}$ u
4	1576	6345	105	$\Gamma' + \nu_3$ u
5	1553	6439	2	$\Gamma + \nu_3 + \nu_{11}$ g
6	1517	6592	3	$\Gamma' + \nu_3 + \nu_{10}$ g
7	1497	6680	4	$\Gamma' + 2 \nu_3$ g
8	1318	7587	5	$\Gamma' + 4 \nu_3 + \nu_{10}$ u
9	1282	7800	15	$\Gamma' + 3 \nu_3 + \nu_9 + \nu_{10}$ u
10	1230	8130	10	$\Gamma' + 3 \nu_3 + 2 \nu_9$ u
ER, (TMA)-Salz, 80 K				
	1671	5985		Γ
	1664	6010		Γ'
5 NIR, (TMA)-Salz; $\nu_3: \nu$ (IrCl), $A_1: 344\text{ cm}^{-1}$ $\nu_8: \nu$ (FIRF), $E: 553\text{ cm}^{-1}$ $\nu_9: \delta$ (FIRF), $E: 243\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{11}: \delta$ (FIRCl), $E: 175\text{ cm}^{-1}$				
		298 K		
-3	1744	5734	20	$\Gamma - \nu_3$
-2	1717	5823	30	$\Gamma - \nu_9$
-1	1690	5916	145	$\Gamma - \nu_{11}$
		10 K		
	1648	6068	1850	Γ
1	1608	6220	15	$\Gamma + \nu_{11}$
2	1584	6313	80	$\Gamma + \nu_9$
3	1559	6414	50	$\Gamma + \nu_3$
4	1549	6456	60	$\Gamma + \nu_9 + \nu_{11}$
5	1503	6653	50	$\Gamma + \nu_3 + \nu_9$
6	1447	6911	130	$\Gamma + \nu_3 + \nu_8$
ER, (TMA)-Salz, 80 K				
	1647	6070		Γ

Abb. 4. Aufspaltung des $^2T_{2g}(t_{2g}^5)$ -Grundterms durch Spin-Bahn-Kopplung und Symmetrierniedrigung.

tönen oder mit Kombinationen zweier unsymmetrischer Schwingungen, für die das Produkt der Charaktere gerade ist. Erst durch Kopplung mit einer weiteren unsymmetrischen Schwingung ergeben sich ungerade Produkte, und es wird eine dritte Serie wieder intensiverer Banden beobachtet.

In den bei Raumtemperatur (298 K) registrierten NIR-Spektren von **2b**, **4b** und **5** treten auf der niederfrequenten Seite der elektronischen Übergänge zusätzlich schwache Absorptionen auf. Ihre Intensität verringert sich mit abnehmender Temperatur, so daß sie in den Tieftemperaturspektren (10 K) nicht mehr zu beobachten sind. Es handelt sich demnach um Kopplungen mit thermisch angeregten Schwingungszuständen (hot bands). Die Zuordnung der elektronischen O–O-Übergänge wird durch das symmetrische Auftreten schwingungsgekoppelter Banden auf der höher- und der entsprechenden "hot bands" auf der niederfrequenten Seite bestätigt.

Innerhalb der Reihe der gemischten Komplexe fällt auf, daß die Extinktionskoeffizienten für die Intrakonfigurationsübergänge mit zunehmendem Fluorgehalt beträchtlich ansteigen und bei **4a** und **5** die Größenordnung der CT-Banden erreichen. Von den Stereoisomeren weisen die der geringeren Symmetrie stets die höheren Werte auf. Dementsprechend zeigen Γ und Γ' in den trans-Komplexen **2b** und **4b** die schwächsten Absorptionen.

Experimentelles

Die Darstellung der einzelnen Komplexe der Reihe $[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1 - 5$, wurde in [10] beschrieben. Die Registrierung der Elektronenspek-

tren erfolgte mit dem Spektralphotometer Acta M 7 der Fa. Beckman bei 10 K an KCl-Preßlingen [20]. Die elektronischen Ramanspektren wurden mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, an rotie-

renden Proben bei 80 K gemessen [21]. Dazu werden 15 mg der reinen (TMA)-Komplexsalze in der ringförmigen Vertiefung (\varnothing 8 mm, 1,75 mm breit) einer Stahlscheibe verpreßt.

- [1] C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. **10**, 518 (1956).
- [2] C. K. Jørgensen, Mol. Phys. **2**, 309 (1959).
- [3] C. K. Jørgensen, Modern Aspects of Ligand Field Theory, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1971.
- [4] J. R. Dickinson, S. B. Piepho, J. A. Spencer u. P. N. Schatz, J. Chem. Phys. **56**, 2668 (1972).
- [5] S. B. Piepho, W. H. Inskeep, P. N. Schatz, W. Preetz u. H. Homborg, Mol. Phys. **30**, 1569 (1975).
- [6] L. E. Cox u. D. M. Hercules, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **1**, 193 (1973).
- [7] A. Goursot, H. Chermette u. C. Daul, Inorg. Chem. **23**, 305 (1984).
- [8] C. K. Jørgensen u. W. Preetz, Z. Naturforsch. **22a**, 945 (1967).
- [9] C. K. Jørgensen, W. Preetz u. H. Homborg, Inorg. Chim. Acta **5**, 223 (1971).
- [10] D. Tensfeldt u. W. Preetz, Z. Naturforsch. **39b**, im Druck.
- [11] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **493**, 104 (1982).
- [12] D. Tensfeldt, Dissertation, Kiel 1983.
- [13] R. N. Dixon, Spectroscopy and Structure, Methuen, London 1969.
- [14] C. J. Ballhausen, Theor. Chim. Acta, Berlin **1**, 285 (1963).
- [15] W. Preetz u. H. Schulz, Z. Naturforsch. **38b**, 183 (1983).
- [16] J. S. Griffith, The Theory of Transition-Metal Ions, University Press, Cambridge 1971.
- [17] G. Placzek, Handbuch der Radiologie, Bd. 6, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934.
- [18] A. Kiel, T. C. Damen, S. P. S. Porto, S. Gingham u. F. Varsanyi, Phys. Rev. **178**, 1518 (1969).
- [19] W. Preetz, D. Ruf u. D. Tensfeldt, Z. Naturforsch. **39b**, 1100 (1984).
- [20] W. Preetz u. H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **415**, 8 (1975).
- [21] H. Homborg u. W. Preetz, Spectrochim. Acta **A32**, 709 (1976).