

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

CLAUDIO FURLANI, EDOARDO ZINATO, GIORGIO CULOT

## Complessi dell'iridio con $[\text{SnCl}_3]^-$

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 41 (1966), n.1-2, p. 69-78.*  
Accademia Nazionale dei Lincei

[<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1966\\_8\\_41\\_1-2\\_69\\_0>](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_41_1-2_69_0)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>



**Chimica.** — *Complessi dell'iridio con*  $[\text{SnCl}_3]^-$ . Nota (\*) di CLAUDIO FURLANI (\*\*), EDOARDO ZINATO (\*\*\*) e GIORGIO CULOT (\*\*), presentata dal Socio G. SARTORI.

SUMMARY. — A detailed spectrophotometric investigation of the reaction between  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  or  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  and tin(II)chloride in hydrochloric solutions over a wide range of the concentrations of  $\text{SnCl}_2$  and  $\text{HCl}$ , shows occurrence of complex equilibria among at least three species of compounds containing iridium-tin bonds, whose existence ranges are delimited.

Isolation and characterization of solid products containing the mononuclear anion  $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4]^{3-}$  with iridium-tin bonds are described.

The differences in behaviour between rhodium and iridium in the investigated reaction and the possibility of formation of mononuclear and binuclear  $\text{Rh-Sn}$  and  $\text{Ir-Sn}$  complexes are discussed.

Allo scopo di estendere il lavoro precedentemente pubblicato sulla reazione fra cloro complessi del rodio e cloruro stannoso [1], abbiamo dettagliatamente studiato il comportamento dei cloro complessi dell'iridio in analoghe condizioni, ed abbiamo messo in evidenza che anche in questo caso si formano dei composti contenenti legami metallo-metallo fra iridio e gruppi leganti  $[\text{SnCl}_3]^-$ .

In letteratura sono stati riportati fino ad oggi, in merito a questa reazione, ancora meno dati che per l'analoga reazione del rodio: ad esempio dati parziali sugli spettri di assorbimento di soluzioni acquose contenenti sali di Ir,  $\text{HCl}$  e  $\text{SnCl}_2$  in particolari condizioni di concentrazione [2, 3]; non esiste però alcuno studio estensivo sulle forme colorate che si possono ottenere in condizioni diverse, anche perché, a differenza di quanto accade per il rodio e per il platino, questa reazione non può essere sfruttata per la determinazione spettrofotometrica dell'iridio, in quanto le bande di assorbimento non sono ben riproducibili, né costanti nel tempo, né seguono la legge di Lambert-Beer. Recentemente Wilkinson e coll. [4] hanno isolato da tali soluzioni, come sale di tetrametilammonio, un anione colorato in giallo arancio, cui hanno attribuito la struttura binucleare:  $[\text{Ir}_2\text{Cl}_6(\text{SnCl}_3)_4]^{4-}$ .

Nel corso del nostro lavoro per approfondire i dati sperimentali già noti, abbiamo esaminato in dettaglio la reazione fra complessi di iridio e  $\text{SnCl}_2$  in ambiente cloridrico, partendo, come già nel caso del rodio, da specie sicuramente mononucleari, e cioè da  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  e  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ , per evitare la possibilità che la formazione di un eventuale anione polinucleare fosse dovuta ad un residuo di struttura polimerica della sostanza iniziale. In particolare è stato seguito spettrofotometricamente il decorso della reazione in soluzione acquosa entro ampi intervalli nella concentrazione di  $\text{HCl}$  e  $\text{SnCl}_2$  rivelando, attraverso

(\*) Pervenuta all'Accademia il 29 luglio 1966.

(\*\*) Istituti di Chimica Generale ed Inorganica delle Università di Trieste e di Perugia.

le differenti forme di spettro, la formazione di più specie in equilibrio fra di loro, e delimitandone i campi di esistenza. Con cationi « onio » sono state poi precipitate specie anioniche colorate non solo da estratti organici delle soluzioni (come per il rodio), ma in determinate condizioni anche dalle stesse soluzioni acquose. Le preparazioni, effettuate talvolta in condizioni diverse da quelle usate da Wilkinson [4], hanno fornito specie probabilmente diverse da quelle riportate dallo stesso Wilkinson [4]. L'analisi e la caratterizzazione dei sali precipitati ci hanno permesso di concludere sull'esistenza di almeno un tipo di anione mononucleare contenente Ir(III) e gruppi leganti  $[\text{SnCl}_3]^-$  e di formula  $[\text{IrCl}_2(\text{SnCl}_3)_4]^{3-}$ ; non si è potuto peraltro in alcun modo evitare la co-precipitazione di clorostanniti, ottenendo in pratica sempre dei sali doppi.

Nonostante la prevedibile maggior inerzia dei complessi dell'iridio [5] rispetto a quelli del rodio, non abbiamo osservato alcuna differenza fra i prodotti di reazione ottenuti sia a partire da iridio a diverso stato di ossidazione, come  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  e  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ , sia in differenti condizioni di temperatura e di concentrazione: è stata infatti separata per precipitazione sempre la stessa specie anionica mononucleare  $[\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_4]^{3-}$ , avente una struttura relativamente semplice e contenente 4 gruppi  $[\text{SnCl}_3]^-$  stabilmente legati all'iridio. Dalla somiglianza degli spettri di assorbimento abbiamo ritenuto questa stessa specie responsabile di almeno una delle colorazioni riscontrate nelle soluzioni acquose.

#### *Reazione in soluzione fra clorocomplessi di Ir(III) o Ir(IV) e $\text{SnCl}_2$ .*

In soluzioni acquose contenenti  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  o  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  in concentrazione  $2 \cdot 10^{-4}$  M si formano, per aggiunta di concentrazioni variabili di HCl entro i limiti 2 e 12 M, e di  $\text{SnCl}_2$  fra 0,1 e 1 M rispettivamente, almeno due specie complesse: una prima specie (A) caratterizzata da una banda con massimo di assorbimento a circa 28 kK, che si forma quando il rapporto  $[\text{HCl}]/[\text{SnCl}_2]$  è dell'ordine di qualche unità; una seconda specie (B), che presenta una banda con massimo a circa 34 kK, e che esiste da sola, quando il rapporto  $[\text{HCl}]/[\text{SnCl}_2]$  è superiore a  $\sim 50$ . Per valori intermedi di detto rapporto sono presenti entrambe le forme.

Qualitativamente si osserva che la velocità con cui si sviluppano le bande (e quindi la colorazione giallo-ambra delle soluzioni che in partenza sono praticamente incolori) diminuisce al diminuire della concentrazione di  $\text{SnCl}_2$ ; quando il rapporto  $[\text{HCl}]/[\text{SnCl}_2]$  è  $\gtrsim 100$  (es. per  $[\text{HCl}] = 12$  e  $[\text{SnCl}_2] = 0,1$ ), anche dopo un tempo prolungato (10 giorni) non si osserva alcuna formazione di specie colorate. Probabilmente la composizione delle due specie non è rigorosamente costante, in quanto si verificano, specialmente durante lo sviluppo della colorazione, piccoli spostamenti nelle posizioni dei massimi, il più delle volte verso numeri d'onda più bassi al progredire del tempo. Nell'intervallo di concentrazione in cui risultano presenti entrambe le forme (A e B) si nota che anche lo sviluppo delle due bande non avviene con la stessa velocità: per esempio in HCl 2 M e  $\text{SnCl}_2$  0,1 M dapprima compare solo quella a  $\sim 28$  kK che successivamente aumenta di intensità e si sposta verso il rosso,

stabilendosi alla fine sui 27 kK; in un secondo tempo si sviluppa la banda a 35,5 kK, che cresce molto più rapidamente nel tempo, raggiunge un'estinzione molare tripla della precedente, e si stabilizza infine a 34,7 kK. L'intensità di dette bande non raggiunge in alcun caso un valore costante e riproducibile: dopo essere passata per un valore massimo, incomincia a diminuire, senza mai obbedire alla legge di Lambert-Beer, come già notato da Kember e Wells [2] e da Berman e McBryde [3], i quali riportano, per la banda prossima al visibile, massimi a 27,8 kK e 26 kK rispettivamente.

La banda a  $\sim 34$  kK non è invece menzionata da alcun autore precedente. Da questo quadro si deduce la presenza di complessi equilibri in soluzione; circa la composizione delle due specie limite, come nel caso del rodio si possono al massimo formulare delle ipotesi basate sulle condizioni in cui esse hanno origine: la forma A dovrebbe contenere più gruppi  $[\text{SnCl}_3]^-$  legati della forma B, che avrà invece nella sua sfera di coordinazione un maggior numero di ioni  $\text{Cl}^-$ .

Dalle misure spettrofotometriche non si può trarre nessuna conclusione diretta circa la mononuclearità o polinuclearità dei complessi esistenti in soluzione; dalla composizione dei solidi che siamo riusciti a isolare (v. sotto) si può però concludere con sicurezza che l'iridio si trova nello stato di ossidazione +3.

La reazione (per lo meno dopo lo stadio di riduzione da Ir(IV) a Ir(III)) avviene con relativa lentezza, come è da aspettarsi dall'inerzia dell'iridio, ma in modo diretto, in quanto l'andamento degli spettri non ha messo in evidenza, almeno a freddo, la formazione di alcun intermedio. Il riscaldamento accelera la formazione delle specie colorate spostando però gli equilibri verso una nuova forma (C): infatti, dopo una breve apparizione delle bande a  $\sim 28$  kK o a  $\sim 34$  kK a seconda dei casi, si nota in tutte le soluzioni la comparsa di una nuova banda con massimo che si stabilizza per lo più a 30,8 kK, mai presente nelle soluzioni fredde. Anche per questa specie la formazione è tanto più rapida quanto più elevato il contenuto della soluzione in  $\text{SnCl}_2$ ; nemmeno in questo caso è rispettata la legge di Lambert-Beer, né vengono raggiunti valori costanti nella frequenza e nell'estinzione. Prolungando ulteriormente il riscaldamento, l'altezza della banda diminuisce e la sua posizione tende a spostarsi verso numeri d'onda leggermente maggiori: questo comportamento potrebbe essere dovuto alla progressiva diminuzione di  $[\text{SnCl}_2]$  in seguito ad ossidazione all'aria di Sn(II) a Sn(IV). Wilkinson e coll. [4] riportano per questa banda un massimo di assorbimento a 31,2 kK.

La specie C, pur non formandosi in concentrazione apprezzabile a temperatura ambiente a causa dell'inerzia dell'Ir nelle forme A e B, appare quindi termodinamicamente più stabile almeno a temperature elevate; a temperatura ambiente essa non si riconverte nelle specie A e B, ma ciò può essere dovuto anche alla sua inerzia. La formazione di C in seguito a riscaldamento di soluzioni contenenti A o B dipende però non solo dalla temperatura, ma anche dalla diminuzione di  $[\text{SnCl}_2]$ , come si può dedurre dal fatto che soluzioni riscaldate sotto azoto presentano una forma di spettro all'incirca intermedia fra quelle di soluzioni fredde e quelle di soluzioni riscaldate in presenza di aria.

Le soluzioni acquose si possono estrarre con alcoli o esteri superiori, come per esempio alcool isoamilico, purché sia  $[\text{SnCl}_2] \lesssim 1$ . La colorazione giallo-ambra passa quasi integralmente nello strato organico senza evidenti variazioni di colore, e tutti gli estratti indistintamente presentano la stessa forma di spettro, caratterizzata da una banda con massimo a 35,4 kK, molto

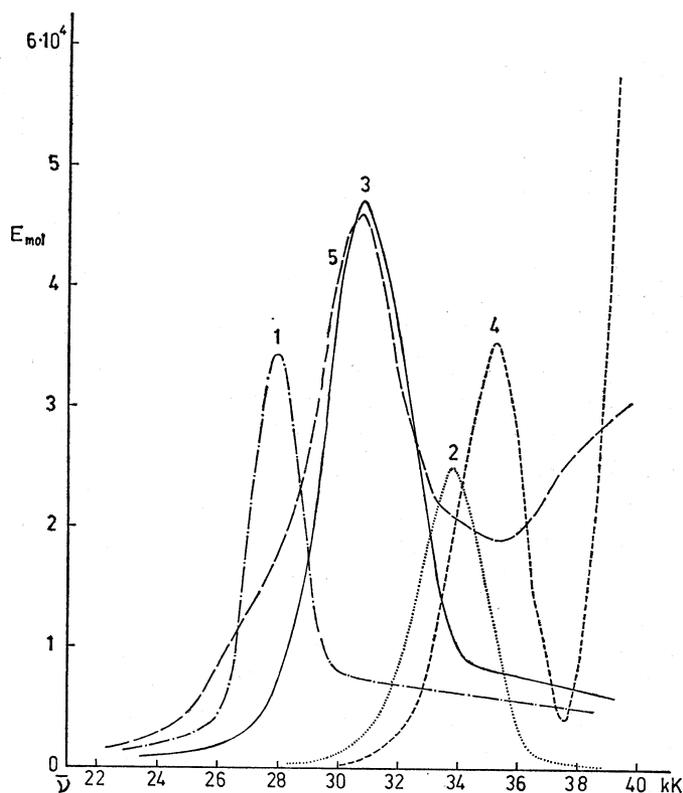


Fig. 1. - Spettri di assorbimento dei prodotti della reazione fra  $[\text{IrCl}_6]^{3-}$  o  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  e  $\text{SnCl}_2$  in  $\text{HCl}$ .

- Curva 1: forma A ( $[\text{Ir}] = 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{SnCl}_2] = 1$ ;  $[\text{HCl}] = 2$ ;  $T = \text{ambiente}$ ;  $t_{\text{reazione}} = 2 d$ ).  
 Curva 2: forma B ( $[\text{Ir}] = 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{SnCl}_2] = 0,1$ ;  $[\text{HCl}] = 6$ ;  $T = \text{ambiente}$ ;  $t_{\text{reazione}} = 4 d$ ).  
 Curva 3: forma C ( $[\text{Ir}] = 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{SnCl}_2] = 0,1$ ;  $[\text{HCl}] = 2$ ;  $T = \text{b.m.}$ ;  $t_{\text{reazione}} = 1 h$ ).  
 Curva 4: Estratto isoamilico (estinzione in scala arbitraria).  
 Curva 5:  $(\text{TMBA})_2 [\text{IrCl}_2(\text{SnCl}_2)_2] \cdot 2 (\text{TMBA}) \text{SnCl}_2$  in acetoneitrile.

prossima a quella già osservata in soluzioni acquose contenenti la forma B, cioè quando il rapporto  $[\text{HCl}]/[\text{SnCl}_2]$  è molto alto. Questo fatto si potrebbe spiegare con una diminuzione dell'attività di  $\text{SnCl}_2$  nell'estratto organico, rispetto al mezzo acquoso; il cambiamento di ambiente, nonostante l'inerzia dell'iridio, provocherebbe cioè uno spostamento dell'equilibrio fra le varie forme presenti verso la specie B, caratterizzata da assorbimento a più alti numeri d'onda.

In fig. 1 vengono riportate le forme di spettro tipiche delle specie A, B, e C, e in Tabella I viene esemplificato il comportamento spettrale osservato in soluzione.

TABELLA I.

*Caratteristiche spettrali delle specie che si formano per reazione fra [IrCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> o [IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> · 2 · 10<sup>-4</sup>M e HCl+SnCl<sub>2</sub> in diverse concentrazioni.*

CONDIZIONI	[HCl]	[SnCl <sub>2</sub> ]	I BANDA (A)		II BANDA (C)		III BANDA (B)	
			$\bar{\nu}_A$ (kK)	$E_{mol}$	$\bar{\nu}_C$ (kK)	$E_{mol}$	$\bar{\nu}_B$ (kK)	$E_{mol}$
Temperatura ambiente	2	1,0	28,9	35,0 · 10 <sup>3</sup>	—	—	—	—
	2	0,1	26,9	6,0 · 10 <sup>3</sup>	—	—	34,7	16,0 · 10 <sup>3</sup>
	6	0,1	—	—	—	—	33,8	25,0 · 10 <sup>3</sup>
	12	0,1	—	—	—	—	—	—
Riscaldamento all'aria (1 ora)	2	1,0	—	—	30,8	84,0 · 10 <sup>3</sup>	—	—
	2	0,1	—	—	30,8	47,5 · 10 <sup>3</sup>	—	—
	6	0,1	—	—	29,6	15,0 · 10 <sup>3</sup>	—	—
	12	0,1	—	—	30,0	13,0 · 10 <sup>3</sup>	—	—
Riscaldamento in corrente di azoto (1 ora)	2	1,0	—	—	30,8	66,0 · 10 <sup>3</sup>	—	—
	3	0,2	28,2	14,0 · 10 <sup>3</sup>	30,8	26,0 · 10 <sup>3</sup>	34,1	15,5 · 10 <sup>3</sup>
	6	0,1	28,0	3,5 · 10 <sup>3</sup>	30,8	7,4 · 10 <sup>3</sup>	34,6	15,0 · 10 <sup>3</sup>

*Isolamento di solidi contenenti legami Ir—Sn.*

Da soluzioni acquose con  $[Ir]_{tot} \sim 10^{-2}$ , riscaldate sotto azoto, è possibile ottenere, mediante aggiunta di cloruri di cationi pesanti come trimetilbenzilammonio (TMBA), dei precipitati color giallo-arancio, contenenti l'anione responsabile di uno dei tipi di colorazione riscontrato in soluzione (C), come è evidente dalla forma dello spettro di questi solidi ridisciolti in acetone o acetonitrile, caratterizzata da una sola banda con massimo a 30,8 kK. Un solido con identiche proprietà può venire precipitato con lo stesso catione anche da estratti alcoolici delle medesime soluzioni.

I dati di analisi permettono di stabilire per questo prodotto la formula grezza  $IrSn_6Cl_{20}(TMBA)_5$ :

per C <sub>50</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>20</sub> IrN <sub>5</sub> Sn <sub>6</sub>	Ir	Sn	Cl	C	H	N
calc. % . . . . .	8,17	30,10	29,98	25,38	3,41	2,96
trov. % . . . . .	( <sup>a</sup> ) 8,34	29,33	29,93	22,29	3,31	3,00
	( <sup>b</sup> ) 8,77	30,00	29,90	22,95	3,70	2,79

(<sup>a</sup>) = precipitato da soluzione acquosa.

(<sup>b</sup>) = precipitato da estratto isoamilico.

Se le soluzioni vengono riscaldate in assenza di azoto, la precipitazione è possibile solo dagli estratti isoamilici, mentre dall'ambiente acquoso si ottengono degli ossicloruri misti di Ir e Sn: in quest'ultimo caso infatti i precipitati non contengono quantità apprezzabili del catione organico, pur risultando il rapporto Ir : Sn : Cl molto prossimo a quello dei solidi separati dagli estratti. Anche la composizione del precipitato ottenuto da questi estratti isoamilici risulta leggermente differente da quella dei prodotti discussi prima e corrisponde alla formula grezza  $\text{IrSn}_5\text{Cl}_{17}(\text{TMBA})_4$ :

per $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{Cl}_{17}\text{IrN}_4\text{Sn}_5$	Ir	Sn	Cl	C	H	N
calc. % . . . . .	9,70	29,81	30,29	24,14	3,24	2,81
trov. % . . . . .	9,65	29,33	31,21	22,34	3,04	2,88

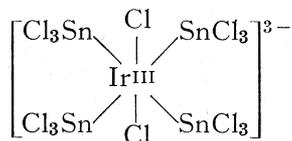
Lo spettro del solido ridisciolti presenta un massimo a 30,8 kK, e ciò indica che il solido contiene ancora la specie anionica C.

La precipitazione, anche quando sono presenti in soluzione acquosa tutte le forme (per riscaldamento sotto azoto) sposta quindi l'equilibrio verso il prodotto che assorbe a 30,8 kK, che è quello favorito ad alta temperatura; questo è un ulteriore indizio che la forma C è la più stabile. Che i precipitati contengano un'unica specie pura (C), è dimostrato dal fatto che, dopo ricristallizzazione, il loro spettro in acetonitrile non cambia.

In ogni caso la precipitazione deve venir effettuata in difetto di catione « onio », per evitare per quanto possibile la coprecipitazione di clorostanniti; nonostante questa precauzione, sembra che si ottengano inevitabilmente dei sali doppi: infatti le formule brute dei due tipi di precipitati sopra riportate corrispondono evidentemente alle seguenti strutture:



nelle quali è contenuto l'anione mononucleare a struttura ottaedrica:



Questa formulazione è confermata dai dati di conducibilità di queste sostanze in acetonitrile confrontati con quelli di alcuni sali semplici (Tabella II). Si tratta cioè di un elettrolita 3 : 1, accompagnato da una o due molecole di clorostannito del catione « onio ».

TABELLA II.

*Conducibilità molari ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ) estrapolate a diluizione infinita, in acetonitrile a 25,0° C.*

SOSTANZE	$\Lambda_{\infty}$	Tipo di elettrolita	$\Lambda_{\infty}/\sum_i n_i z_i$
(TMBA)Cl . . . . .	165	1 : 1	82,5
(TMBA) <sub>2</sub> SnCl <sub>6</sub> . . . . .	370	2 : 1	92,5
(TMBA) <sub>3</sub> [IrCl <sub>2</sub> (SnCl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]·(TMBA)SnCl <sub>3</sub> . . . . .	590	4 : 2	73,7
(TMBA) <sub>3</sub> [IrCl <sub>2</sub> (SnCl <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]·2 (TMBA)SnCl <sub>3</sub> . . . . .	800	5 : 3	80,0

Risulta con ciò dimostrato che anche l'iridio quindi, come il rodio, può dar luogo senz'altro alla formazione di specie mononucleari tra i suoi prodotti di reazione con SnCl<sub>2</sub>.

## DISCUSSIONE.

Rispetto al sistema rodio-cloruro stannoso [1], l'analogo sistema dell'iridio appare in complesso più facilmente interpretabile, sia per il decorso più semplice delle reazioni che hanno luogo in soluzioni acquose, sia perché è possibile riconoscere più strette ed evidenti relazioni fra tali soluzioni, i corrispondenti estratti organici ed i composti solidi isolabili da essi. In particolare, dai dati raccolti si è potuto precisare che in soluzioni acquose, dopo un primo veloce stadio di riduzione dal Ir(IV) a Ir(III), non si giunge subito ad un'unica specie, ma si ottengono dapprima più forme (A, B) probabilmente in lento equilibrio fra loro, e, a differenza di quanto accade per il rodio, la temperatura influenza in modo più evidente gli spostamenti di tali equilibri. I lenti equilibri osservati si spostano però rapidamente in favore di un'unica specie quando cambia l'ambiente (per estrazione o per precipitazione).

Un'altra differenza dal caso del Rh risiede nel fatto che la riduzione dell'iridio si arresta allo stato d'ossidazione +3, mentre il rodio scende fino alla valenza 1: ciò è messo in evidenza dai dati di analisi e di conducibilità elettrolitica; si deve quindi ammettere una coordinazione ottaedrica attorno all'Ir, a differenza della coordinazione quadrata planare che appare la più probabile per i complessi del Rh(I) con [SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. La trivalenza dell'iridio è anche in accordo con quanto riportato da Young, Gillard e Wilkinson [4].

Per quanto riguarda i prodotti solidi, sebbene la loro caratterizzazione sia complicata dalla difficoltà di non poter precipitare esclusivamente gli anioni colorati (esenti cioè da clorostanniti di « onio ») e la loro composizione oscilla talvolta tra formule limite contenenti un numero differente di molecole di sale

estraneo, abbiamo potuto stabilire con sicurezza che in essi è contenuto Ir trivalente, molto stabile, legato con coordinazione ottaedrica a due leganti  $\text{Cl}^-$  ed a quattro gruppi  $[\text{SnCl}_3]^-$ . Il fatto che non si superi il n.c. 4 rispetto al legante  $[\text{SnCl}_3]^-$  sembra rispondere ad ovvi requisiti di ingombro sterico; tuttavia la possibilità che più di quattro gruppi  $[\text{SnCl}_3]^-$  siano presenti nella sfera di coordinazione, sebbene improbabile, non appare del tutto esclusa: Wilkinson e coll. [4] menzionano ad esempio un  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ . In considerazione di questo caso non possiamo perciò escludere l'eventualità di uno scambio fra il  $\text{Cl}^-$  coordinato all'iridio e  $[\text{SnCl}_3]^-$  del clorostannito nei sali doppi; ciò potrebbe costituire una causa delle lente trasformazioni notate nelle soluzioni. La presenza dei legami metallo-metallo in composti analoghi di rodio e platino è stata recentemente confermata da Adams e Chandler [6] attraverso misure di spettri IR. La possibilità di isolare senza cambiamenti di struttura, a differenza di quanto avviene per il rodio, anche direttamente da soluzioni acquose una delle specie che ivi si formano, e l'alta stabilità del precipitato corrispondente sono dovute probabilmente alla forte inerzia dell'Ir.

Come abbiamo fatto osservare nel precedente lavoro [1], i risultati delle nostre misure sono in accordo con una formula mononucleare, che preferiamo per semplicità ad eventuali formulazioni polinucleari possibili, tanto più che i rapporti Sn/Ir riscontrati nei nostri prodotti sono più alti di quelli dati da Wilkinson e coll. [4]. Da ulteriori ricerche da noi effettuate sul sistema rodio-stagno è emerso anche che in opportune condizioni possono precipitare miscele dei complessi mononucleari da noi descritti [1] e dei complessi binucleari di Wilkinson e coll. [4], e che talora, se si prende in considerazione la possibilità di coprecipitazione di un numero variabile di molecole di clorostannito, i dati di analisi non sono sufficienti per dedurre con sicurezza la formula di struttura. Ad ulteriore conferma di questa situazione, misure di spettri nel lontano I.R. da noi eseguite analogamente ad Adams e Chandler [6] hanno inoltre messo in evidenza che nei solidi isolati secondo il nostro metodo di preparazione [1] non sono presenti ponti metallo-cloro-metallo, mentre tali ponti effettivamente si ritrovano nei composti preparati secondo Wilkinson e coll. [4]. È possibile quindi che, data la natura degli equilibri esistenti in soluzione, in condizioni anche leggermente diverse possano precipitare sali di natura diversa, contenenti però sempre legami metallo-metallo. La formazione di specie polinucleari è naturalmente favorita in soluzioni contenenti alte concentrazioni di Rh o Ir, e corrisponde nei solidi ad un rapporto Sn/Rh o Sn/Ir più basso.

Un'ipotesi ragionevole per spiegare la possibilità di esistenza delle due categorie di prodotti sarebbe che, specialmente in soluzioni con elevato contenuto di iridio (o rodio), in un primo tempo si possano formare principalmente specie binucleari; per effetto della diluizione, del tempo e dei cambiamenti ambientali i ponti di cloro si romperebbero e sarebbero sostituiti da gruppi leganti  $[\text{SnCl}_3]^-$  o  $\text{Cl}^-$  (a seconda delle concentrazioni relative di questi anioni) formando così specie mononucleari.

## PARTE SPERIMENTALE.

*Reagenti.* – Sono stati usati (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (Fluka purissimi) e Na<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O (Aldrich), la cui composizione è stata controllata mediante analisi del cloro. Le soluzioni acquose di HCl e SnCl<sub>2</sub> sono state preparate sciogliendo il peso richiesto di SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in una quantità calcolata di HCl concentrato, per facilitarne la solubilizzazione, e portando quindi a volume con acqua.

*Misure spettrofotometriche* sono state effettuate con uno spettrofotometro Beckman DU e con uno spettrofotometro registratore a doppio raggio UNICAM SP 700.

*Preparazioni.* – Riportiamo alcune preparazioni tipiche.

a) *Precipitazione di* (TMBA)<sub>3</sub>[IrCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·2(TMBA)SnCl<sub>3</sub> *da soluzioni acquose.* – 0,250 g di Na<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O (0,36 mmoli; [Ir] = 1,8·10<sup>-2</sup>) sono stati sciolti in 20 ml di soluzione di HCl 3 M e SnCl<sub>2</sub> 0,35 M. La soluzione, riscaldata 4 ore a b.m. sotto azoto, assumeva un colore ambrato. Dopo raffreddamento sono stati aggiunti 0,175 g di TMBACl (0,95 mmoli) sciolti in poca acqua. Il precipitato giallo ottenuto è stato filtrato, lavato con acqua, alcool e asciugato con etere (g 0,480; resa 60%). Per cristallizzazione da HCl – alcool etilico 1 : 4 si sono ottenuti cristalli aghiformi giallo-arancione con p.f. 165–67° (dec.), solubili in acetone e acetonitrile, poco solubili a freddo e più a caldo in alcool, solubili a caldo in HCl sia diluito che concentrato, insolubili in acqua, etere, benzene.

Un identico solido può essere ottenuto anche estraendo le soluzioni acquose con alcool isoamilico e aggiungendo all'estratto la stessa quantità di TMBACl.

b) *Precipitazione di* (TMBA)<sub>3</sub>[IrCl<sub>2</sub>(SnCl<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·(TMBA)SnCl<sub>3</sub> *da estratto isoamilico.* – 0,103 g di H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,20 mmoli; [Ir] = 1·10<sup>-2</sup>) sciolti in 20 ml di soluzione di HCl 2 M e SnCl<sub>2</sub> 0,4 M sono stati riscaldati a b.m. per un'ora. Dopo raffreddamento la colorazione è stata estratta con 2 porzioni di 10 ml di alcool isoamilico; all'estratto sono stati aggiunti 0,074 g di TMBACl (0,40 mmoli) sciolti in pochissimo alcool etilico. Il solido giallo precipitato è stato filtrato e lavato con acqua, alcool e quindi etere (g 0,320; resa 80%). La ricristallizzazione da HCl 3 M – alcool 1 : 4 ha fornito aghi color giallo-arancio con p.f. 182–85° (dec.) e caratteristiche di solubilità molto simili a quelle del prodotto a).

*Misure di conducibilità* sono state eseguite a 25,0° C in acetonitrile anidro mediante un ponte Halosis.

*Metodi di analisi.* – Le determinazioni di C, H, N e Cl sono state effettuate con le procedure standard; lo stagno è stato determinato per precipitazione con acido fenilarsonico [1].

Per determinare l'iridio è stato seguito, con qualche modifica, il metodo spettrofotometrico di Berg e Youmans [7], basato su una reazione cromatica fra Ir e SnI<sub>2</sub> analoga a quella studiata nel presente lavoro: il campione viene disciolto a caldo in HCl 20%; per aggiunta di SnCl<sub>2</sub> e KI si sviluppa una colo-

razione che, per la sua notevole stabilità e sensibilità, può essere sfruttata a scopo analitico. Poiché l'estinzione del massimo a 446 m $\mu$  non segue la legge di Lambert–Beer, si rende necessaria la costruzione di una curva di taratura.

#### BIBLIOGRAFIA.

- [1] C. FURLANI, E. ZINATO e F. FURLAN, « Atti Acc. Naz. Lincei, Classe Sci. fis. mat. e nat. », serie VIII, 38, 517 (1965).
- [2] N. F. KEMBER e R. A. WELLS, « Analyst », 80, 735 (1955).
- [3] S. S. BERMAN e W. A. E. MCBRYDE, « Analyst. », 81, 566 (1956).
- [4] J. F. YOUNG, R. D. GILLARD e G. WILKINSON, « J. Chem. Soc. », 1964, 5176.
- [5] F. BASOLO e R. G. PEARSON, *Mechanism of inorganic reactions*, J. Wiley, New York (1958) pp. 400–401.
- [6] D. M. ADAMS e P. J. CHANDLER, « Chemistry & Industry », 1965, 269.
- [7] E. W. BERG e H. L. YOUMANS, « Anal. Chim. Acta », 25, 470 (1961).