

Die Strukturen von δ -PdCl₂ und γ -PdCl₂: Phasen mit negativer thermischer Ausdehnung in einer Richtung**

Jürgen Evers,* Wolfgang Beck, Michael Göbel, Stefanie Jakob, Peter Mayer, Gilbert Oehlinger, Marianne Rotter und Thomas M. Klapötke

Professor Rolf Huisgen zum 90. Geburtstag gewidmet

Palladium(II)-chlorid existiert bei Normaldruck in vier Modifikationen, von denen bislang lediglich die α - und die β -Phase strukturell untersucht worden sind. Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung von Wells^[1] aus dem Jahr 1938 kristallisiert α -PdCl₂ mit orthorhombischer Symmetrie in der Raumgruppe $Pnnm$ und mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und bildet Bänder kantenverknüpfter PdCl₄-Quadrate. Eine Verfeinerung der Strukturdaten von Wells mit moderner Beugungstechnik schien nach über 70 Jahren sinnvoll und wurde in der hier vorgestellten Arbeit durchgeführt.

β -PdCl₂ wurde von Schäfer et al. entdeckt,^[2] und seine Struktur wurde von Belli Dell'Amico et al. mit einer Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung aufgeklärt.^[3] Danach kristallisiert β -PdCl₂ mit rhomboedrischer Symmetrie in der Raumgruppe $R\bar{3}$ und mit einer Formeleinheit Pd₆Cl₁₂ pro Elementarzelle. Die Pd₆Cl₁₂-Cluster bilden analog zu Pt₆Cl₁₂^[4,5] isolierte Würfel, auf deren Würfelflächen PdCl₄-Quadrate liegen. Die Pd-Atome besetzen dabei die Flächenmitten und die Chloratome die Kantenmitten.

Erste Hinweise auf die beiden weiteren polymorphen Phasen ergaben sich bereits 1965 aus einer Röntgenpulveruntersuchung von Soulén und Chapell.^[6] Demnach ist α -PdCl₂, analog zu α -PtCl₂, eine Hochtemperaturphase und kann durch Abschrecken auf Raumtemperatur als metastabile Phase erhalten werden. Soulén und Chapell^[6] grenzen zu α -PdCl₂ auch eine Tieftemperaturphase ab, von der sie vier *d*-Werte des Röntgenpulverdiagramms publizierten. Diese Phase wird als γ -PdCl₂ bezeichnet. Käufliches PdCl₂ hat diese Kristallstruktur. Außerdem wiesen Soulén und Chapell^[6] auf die Existenz einer zweiten Hochtemperaturphase hin, die im Thermogramm bei 504 °C ein schwaches endothermes Signal zeigte. Diese Phase wird als δ -PdCl₂ bezeichnet.

Die Aufklärung der Struktur von γ -PdCl₂ scheiterte bislang an einer Deutung der Röntgenpulverdaten. Die Dissertation von G. Thiele^[7] (1964) enthält ein Strichdiagramm des

Debye-Scherrer-Röntgenfilms dieser Phase sowie eine Tabelle mit 21 θ -Werten. In der Dissertation von M. Klein^[8] (1969) findet sich eine Tabelle mit 17 *d*-Werten von γ -PdCl₂,^[6] die bei der Auswertung des Guinier-Röntgenfilms erhalten wurden. Eine Indizierung dieser Daten gelang allerdings nicht.

Das Thermogramm (Abbildung 1) zeigt drei endotherme Signale für Phasenumwandlungen bei 401 ($\gamma \rightarrow \alpha$), 504 ($\alpha \rightarrow \delta$) und 683 °C ($\delta \rightarrow$ Schmelze) und bestätigt die Daten von

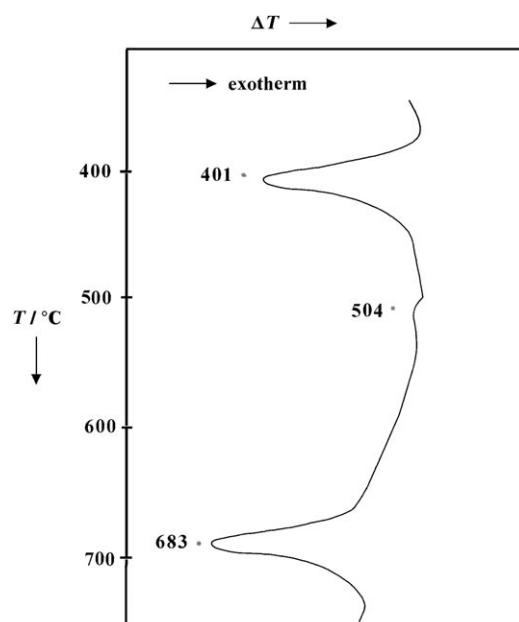


Abbildung 1. Thermogramm von γ -PdCl₂ (140 mg, drei abgeschmolzte Quarzglasröhren, 2.0 mm Durchmesser) in statischer Argonatmosphäre. Die Heizgeschwindigkeit ist $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Die Umwandlungen bei 504 und 683 °C sind beim Abkühlen reversibel, die bei 401 °C ist es nicht.

Soulén und Chapell.^[6] Die der Umwandlung bei 504 °C entsprechende Signallfläche ist etwa 15 Mal kleiner als die der Signale bei 401 und 683 °C. Dies legt einen displaziven und nur mit geringen Strukturänderungen verlaufenden Phasenübergang $\alpha \rightarrow \delta$ nahe. Als Folge davon kann δ -PdCl₂ nicht auf Raumtemperatur abgeschreckt werden. Strukturuntersuchungen an dieser Phase waren daher nur *in situ* zwischen 504 und 683 °C möglich. Abbildung 1 zeigt weiterhin, dass die bei der Phasenumwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ auftretenden Strukturände-

[*] Prof. Dr. J. Evers, Prof. Dr. W. Beck, Dr. M. Göbel, Dr. S. Jakob, Dr. P. Mayer, G. Oehlinger, M. Rotter, Prof. Dr. T. M. Klapötke
Department für Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5-13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77950
E-Mail: eve@cup.uni-muenchen.de

[**] J.E. dankt ganz besonders Prof. Dr. H. Bärnighausen und Prof. Dr. M. Ruck für Anregungen und kritische Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201000680> zu finden.

rungen ähnlich groß sind wie die beim Phasenübergang $\delta \rightarrow$ Schmelze auftretenden. Darüber hinaus ist die Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ bei 401 °C im Gegensatz zu den beiden anderen Umwandlungen nicht reversibel. Dies deutet auf eine rekonstruktive Phasenumwandlung mit großer kinetischer Hemmung hin. Nach Untersuchungen von Klein^[8] wandelt sich das bei Raumtemperatur metastabile α -PdCl₂ innerhalb von neun Monaten zu etwa 50% in das thermodynamisch stabile γ -PdCl₂ um.

In Tabelle 1 sind für die orthorhombische Hochtemperaturphase α die Kristallachsen, das Zellvolumen, die Positionsparameter der Chloratome und die isotropen Auslenkungsparameter bei vier Temperaturen zusammengestellt.^[9] Tabelle 2 enthält die Abstände und die Winkel für diese

Tabelle 1: Einkristalldaten^[9] (Gitterkonstanten a , b , c [Å], Zellvolumen V [Å³], Positionsparameter der Chloratome x_{Cl} und y_{Cl} und isotrope Auslenkungsparameter U [Å²] von α -PdCl₂, das im untersuchten Temperaturbereich T [K] metastabil ist.

T	100	200	300	400
a	3.7572(4)	3.7832(6)	3.8115(5)	3.8489(5)
b	10.8941(11)	10.9967(17)	11.0371(13)	11.1329(14)
c	3.3463(3)	3.3513(5)	3.3429(3)	3.3388(3)
V	136.97(2)	139.42(4)	140.63(3)	143.07(3)
x_{Cl}	0.1674(3)	0.1648(4)	0.1627(5)	0.1589(4)
y_{Cl}	0.13309(8)	0.13274(9)	0.13199(11)	0.13138(10)
U_{pd}	0.0087(1)	0.0158(1)	0.0240(2)	0.0337(1)
U_{Cl}	0.0127(3)	0.0228(3)	0.0352(4)	0.0498(3)

Tabelle 2: Abstände [Å] und Winkel [°] von α -PdCl₂ bei vier verschiedenen Temperaturen.^[9]

T	100	200	300	400
gleicher Strang				
Pd-Cl 4x	2.3016(7)	2.3081(7)	2.3023(9)	2.3022(9)
Cl-Pd 2x	2.3016(7)	2.3081(7)	2.3023(9)	2.3022(9)
Cl-Cl 1x	3.161(1)	3.174(1)	3.167(1)	3.171(1)
Cl-Cl 2x	3.346(1)	3.351(1)	3.343(1)	3.339(1)
Pd-Pd 2x	3.346(1)	3.351(1)	3.343(1)	3.339(1)
Cl-Pd-Cl	93.26(4)	93.10(4)	93.10(5)	92.96(4)
Cl-Pd-Cl	86.74(4)	86.90(4)	86.90(5)	87.04(4)
Nachbarstrang				
Cl-Cl 4x	3.580(2)	3.611(2)	3.635(2)	3.670(2)
Cl-Cl 2x	3.757(2)	3.783(2)	3.812(2)	3.849(2)
Pd-Pd 2x	3.757(2)	3.783(2)	3.812(2)	3.849(2)
Cl-Cl 1x	3.828(2)	3.867(2)	3.886(2)	3.931(2)
Pd-Cl 4x	3.832(2)	3.863(2)	3.886(2)	3.925(2)

Phase. Der Vergleich mit den Daten von Wells^[1] ergab für α -PdCl₂ bei 300 K eine gute Übereinstimmung mit nur geringen Positionsänderungen für die Palladium- und die Chloratome (Pd: 0.037, Cl: 0.039 Å).

Abbildung 2 zeigt die Elementarzelle von α -PdCl₂.^[10] Mit steigender Temperatur nimmt der Verkipplungswinkel der Bänder geringfügig verzerrter PdCl₄-Quadrat gegen die b -Achse stetig von -23.5° und $+23.5^\circ$ bei 100 K bis auf -22.7° und $+22.7^\circ$ bei 400 K ab. α -PdCl₂ zeigt das ungewöhnliche Verhalten einer „negativen“ thermischen Expansion

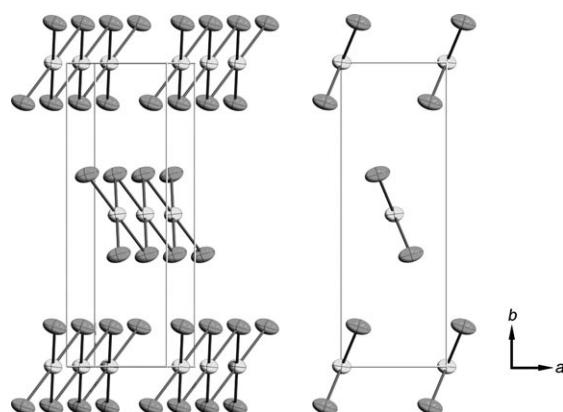


Abbildung 2: Diamond-Abbildungen^[10] von α -PdCl₂ bei 400 K^[9] mit unendlich langen Ketten chloridverbrückter quadratisch-planar koordinierter Palladiumatome. Die entstehenden Bänder aus kantenverknüpften PdCl₄-Quadraten verlaufen parallel zu [001] durch die oberen und unteren Zellkanten und die Zellmitte und sind symmetrisch gegen die b -Achse verkippt (-22.7° , $+22.7^\circ$). Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

(NTE)^[11–13] der c -Achse mit steigender Temperatur (Tabelle 1). Im Temperaturbereich von 100 bis 400 K ändern sich die Pd-Cl-Abstände (Tabelle 2) nur gering.

Oberhalb von 400 K wurden die Strukturuntersuchungen an mikrokristallinen Präparaten von PdCl₂ in Guinier-Röntgenmethode durchgeführt. Bei 500 °C liegt im Diffraktogramm neben α -PdCl₂ die neue Phase δ -PdCl₂ im Verhältnis von etwa 1:1 vor, bei 520 °C wird δ -PdCl₂ dann phasenrein erhalten. Das Guinier-Diffraktogramm von δ -PdCl₂ zeigte keine Ausschlüsse, sodass die Raumgruppen $P2$, Pm oder $P2/m$ in Frage kamen. Letztere führte zur Lösung der Struktur. Die Kristallstrukturen von α -PdCl₂ und δ -PdCl₂ stehen in einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung^[15] zueinander. Die monokline Raumgruppe $P112/m$ ($P2/m$) (δ -PdCl₂) ist eine Untergruppe der Raumgruppe $P2/n2/n2m$ ($Pnnm$) (α -PdCl₂). Das Schema in Abbildung 3 macht den gruppentheoretischen Zusammenhang deutlich.

Es handelt sich um einen translationsgleichen Übergang vom Index 2 (t2). Die Koordinaten der Palladiumatome

500 °C	$P\ 2_{1}/n\ 2_{1}/n\ 2/m$ $\alpha\text{-PdCl}_2$	Pd:2b $2/m$	Cl:4g m
		0 [1/2]	0.159 [0.841]
		0 [1/2]	0.131 [0.631]
		1/2 [0]	0 [1/2]
520 °C	$P\ 1\ 1\ 2/m$ $\delta\text{-PdCl}_2$	t2	0
		Pd:1b $2/m$	Pd:1g $2/m$
		0 1/2	-0.157 0.558
		0 1/2	0.126 0.644
		1/2 0	0 1/2

Abbildung 3: Gruppentheoretischer Zusammenhang zwischen den Kristallstrukturen von α - und δ -PdCl₂. In einem t2-Übergang wird die Symmetrie reduziert. Für α -PdCl₂ sind die Kristallachsen bei 500 °C und die Positionsparameter der Einkristallmessung bei 400 K eingesetzt,^[9] für δ -PdCl₂ die Daten bei 520 °C (Tabelle 3).

(0,0,1/2) und (1/2,1/2,0) bleiben erhalten, die der Chloratome ändern sich geringfügig. Mit den Positionsparametern von α -PdCl₂ als Startwerten ergab sich schließlich bei Freigabe aller Parameter ein *R*-Wert von 0.0695. Die kristallographischen Daten der monoklinen Hochtemperaturphase δ -PdCl₂ sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Abbildung 4 zeigt einen Blick entlang der *c*-Achse auf die monokline Elementarzelle von δ -PdCl₂ bei 520°C.

Wie in α -PdCl₂ liegen in δ -PdCl₂ Bänder geringfügig verzerrter PdCl₄-Quadrate entlang der *c*-Achse vor. Die Pd-

Tabelle 3: Kristallographische Daten von δ -PdCl₂ bei 793 K und von γ -PdCl₂ bei 300 K.^[25]

Phase	δ -PdCl ₂	γ -PdCl ₂
<i>T</i> [K]	793(10)	300(2)
Pearson-Symbol	<i>mP6</i>	<i>mP6</i>
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P112/m</i>	<i>P12₁/c1</i>
<i>a</i> [Å]	4.012(1)	5.5496(3)
<i>b</i> [Å]	11.782(7)	3.8608(2)
<i>c</i> [Å]	3.288(1)	6.4105(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	107.151(2)
γ [°]	97.03(3)	90
<i>V</i> [Å ³]	154.3(1)	131.24(2)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{exp.}}$ [g cm ⁻³]	—	4.44(5)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	3.818(2)	4.487(1)
Pd/Wyckoff Lage	1 Pd(1)/1 <i>b</i> (0,0,1/2) 1 Pd(2)/1 <i>g</i> (1/2,1/2,0)	2 Pd/2 <i>c</i> ^[a] (0,1/2,0)
Cl/Wyckoff Lage	2 Cl(1)/2 <i>m</i> (<i>x,y,0</i>) (−0.157(8),0.126(1),0)	4 Cl/4 <i>e</i> (<i>x,y,z</i>) (0.2550(4),0.2573(7), 0.8141(7))
Cl/Wyckoff Lage	2 Cl(2)/2 <i>n</i> (<i>x,y,1/2</i>) (0.558(6),0.644(1),1/2)	
<i>U</i> _{Pd} [Å ²]	0.097(3)	0.0083(4)
<i>U</i> _{Cl} [Å ²]	0.120(9)	0.0170(6)

[a] Die Pd-Lage ist zu 30 % um (0,1/2,0) translatorisch fehlgeordnet.

Cl-Abstände betragen bei 520°C in den Quadraten 2.35(2) Å (4 ×), die Cl-Pd-Cl-Winkel 89(1) und 91(1)° (jeweils 2 ×). In α -PdCl₂ (Raumgruppe *Pnnm*) verlaufen die Bänder durch die Ecken und die Zellmitte und werden durch eine einzige kristallographische Lage erzeugt, wobei sie symmetrisch gegeneinander verkippt sind. Die Struktur von δ -PdCl₂ (Raumgruppe *P2/m*) ist von niedrigerer Symmetrie (Abbildung 3). Sie enthält zwei unabhängige Bänder, die durch zwei kristallographische Lagen erzeugt werden (Tabelle 3, Abbildung 4). Diese Bänder sind unterschiedlich stark gegen die *b*-Achse verkippt. Der Winkel zwischen den Bändern nimmt in α -PdCl₂ mit steigender Temperatur stetig ab (100 K: 47.0°; 400 K: 45.4°) und beträgt in δ -PdCl₂ bei 793 K nur noch 30°. δ -PdCl₂ hat eine längere *c*-Achse und damit einhergehend ein größeres Zellvolumen und eine größere thermische Ausdehnung des Volumens als α -PdCl₂. Ungewöhnlich ist jedoch, dass die Hochtemperaturphase δ -PdCl₂ eine niedrigere Symmetrie (*P2/m*) aufweist als die bei tieferer Temperatur stabile Phase α -PdCl₂ (*Pnnm*). Auch in δ -PdCl₂ tritt der NTE-Effekt auf. Die *c*-Achse kontrahiert von 3.296(3) Å bei 777 K (= 504°C) auf 3.266(3) Å bei 950 K, der monokline Winkel sinkt dabei von 96.97(4) auf 95.55(3)°.

An γ -PdCl₂ gelang die Strukturlösung mit hochauflösten Guinier-Röntgendiffraktogrammen mit Cu_{Kα1}-Strahlung, die im Bereich zwischen 10 und 300 K aufgenommen wurden. γ -PdCl₂ kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe *P2₁/c*. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Laut Patterson-Synthese^[16,17] und Rietveld-Verfeinerung^[18] ist die Pd-Lage 2*c* (0,1/2,0) (Tabelle 3) zu 30 % um den Translationsvektor (0,1/2,0) fehlgeordnet. Die Cl-Lage weist dagegen keine solche Fehlordnung auf.

Abbildung 5 zeigt drei Ansichten der Tieftemperaturphase γ -PdCl₂: entlang der verkippten *b*-Achse und entlang der *c*-Achse mit eckenverknüpften PdCl₄-Quadranten (Abbildung 5a). Auf diese Weise entstehen Schichten aus PdCl₄-Quadranten mit W-Wellung (Abbildung 5b). Abbildung 5c zeigt einen Blick entlang der *b*-Achse auf die Schichten von PdCl₄-Quadranten. In γ -PdCl₂ liegt somit ein neuartiges Verknüpfungsmuster der PdCl₄-Quadranten vor. In α - und in δ -PdCl₂ sind diese zu Bändern kanten-, in β -PdCl₂ zu Clustern ecken- und in γ -PdCl₂ zu Schichten eckenverknüpft. Dabei gibt es eine Anordnung der Cl-Quadrate, die mit Pd-Atomen auf (0,1/2,0) und (0,0,1/2) (Lage 2*c*) zentriert sind (70%). Die gleiche Anordnung der Cl-Quadrate kann allerdings auch mit Pd-Atomen auf (0,0,0) und (0,1/2,1/2) (Lage 2*a*) zentriert sein (30%). Daraus ergibt sich die Fehlordnung der Pd-Atome mit dem Vektor (0,1/2,0).

Die Pd-Cl-Abstände und Cl-Pd-Cl-Winkel innerhalb der PdCl₄-Quadrate von γ -PdCl₂ betragen 2.30(1) und 2.32(1) Å (jeweils 2 ×) bzw. 88.0(1) und 92.1(1)° (jeweils 2 ×). Die Pd-Cl-Abstände sind etwa so groß wie in α -PdCl₂ (2.3016(7)–2.3081(7) Å bei 100–400 K, Tabelle 2), aber kürzer als in δ -PdCl₂ (2.35(2) Å bei 520°C). In β -PdCl₂ liegen diese Abstände zwischen 2.304(1) und 2.312(1) Å und die Winkel zwischen 89.18(3) und 90.26(9)°.^[3] Für die Umwandlung $\gamma \rightarrow \alpha$ müssen die Schichten eckenverknüpfter PdCl₄-Quadrate in Bänder kantenverknüpfter PdCl₄-Quadrate transformiert

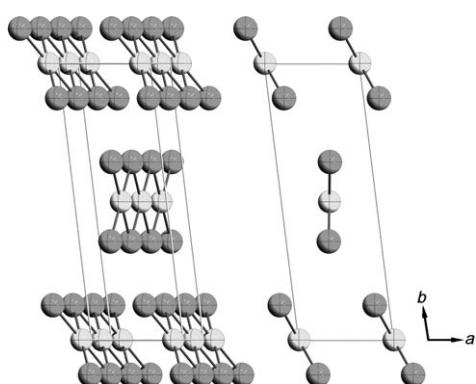


Abbildung 4: Diamond-Abbildung^[10] von δ -PdCl₂ bei 520°C. Ebene Bänder aus kantenverknüpften PdCl₄-Quadren verlaufen parallel zu [001] durch die oberen und unteren Kanten und die Zellmitte. Die Bänder sind unsymmetrisch gegen die *b*-Achse verkippt (−22°, +8°). Die hohen isotropen Auslenkungsparameter ($U_{\text{Pd}}=0.097(3)$, $U_{\text{Cl}}=0.120(9)$ Å²) sind der Guinier-Messung bei 520°C (Tabelle 3) entnommen und entsprechen einer Aufenthalts wahrscheinlichkeit von 50%.

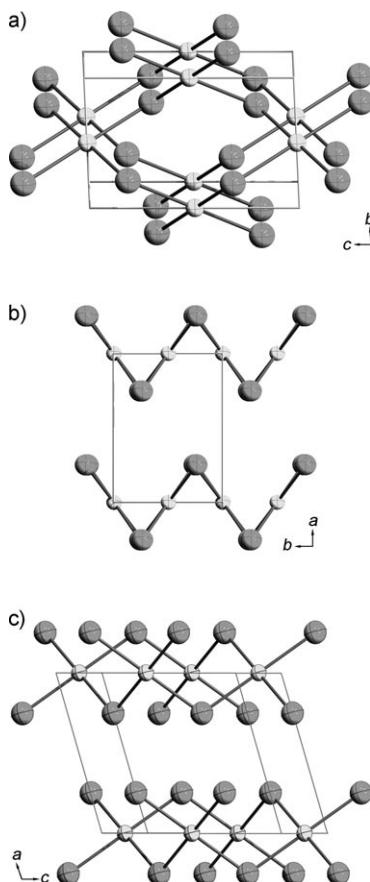


Abbildung 5. Diamond-Abbildungen^[10] von $\gamma\text{-PdCl}_2$. a) Perspektivischer Blick entlang der a -Achse auf die monokline Elementarzelle. Es ergeben sich eckenverknüpfte PdCl_4 -Quadratene, die um 69° gegeneinander verdreht sind. b) Blick entlang der c -Achse auf die monokline Elementarzelle. Es ergibt sich eine Anordnung aus Schichten mit W-Wellung, die auf Lücke gestapelt sind. c) Perspektivischer Blick entlang der b -Achse auf diese PdCl_4 -Schichten.

werden. Für eine solche rekonstruktive Umwandlung gibt es daher keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung wie bei der Umwandlung $\alpha \rightarrow \delta$.

Tabelle 4 enthält für $\gamma\text{-PdCl}_2$ im Temperaturbereich 10–300 K die Gitterkonstanten a , b , c , β und das Zellvolumen V . Es zeigt sich, dass in $\gamma\text{-PdCl}_2$ wie in $\alpha\text{-PdCl}_2$ (Tabelle 1) und $\delta\text{-PdCl}_2$ (siehe Abbildung 6b) eine negative thermische Ausdehnung der c -Achse vorliegt. Das ist die Richtung, in der in

Tabelle 4: Gitterkonstanten [\AA], monokliner Winkel [$^\circ$] und Zellvolumen [\AA^3] für $\gamma\text{-PdCl}_2$ im Temperaturbereich 10–300 K, die aus Guinier-Diffraktogrammen mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha_1}$ -Strahlung bei Rietveld-Auswertung^[18] erhalten wurden.

T [K]	a	b	c	β	V
10	5.5223(4)	3.8224(2)	6.4194(4)	107.296(3)	129.38(2)
50	5.5252(4)	3.8259(2)	6.4192(4)	107.282(3)	129.57(2)
100	5.5295(4)	3.8321(2)	6.4177(3)	107.254(3)	129.87(2)
150	5.5342(3)	3.8394(2)	6.4151(3)	107.224(3)	130.20(2)
200	5.5387(3)	3.8465(2)	6.4131(3)	107.197(3)	130.52(2)
250	5.5437(3)	3.8534(2)	6.4119(3)	107.169(3)	130.87(2)
300	5.5496(3)	3.8608(2)	6.4107(3)	107.151(3)	131.25(2)

$\gamma\text{-PdCl}_2$ die PdCl_4 -Quadratene in Schichtrichtung angeordnet sind (Abbildung 5a und c). Bei der Kantenverknüpfung in $\alpha\text{-PdCl}_2$ und in $\delta\text{-PdCl}_2$ ist der NTE-Effekt allerdings erheblich stärker ausgeprägt als bei der Eckenverknüpfung in $\gamma\text{-PdCl}_2$, wie Abbildung 6 zu entnehmen ist, in der die prozentuale

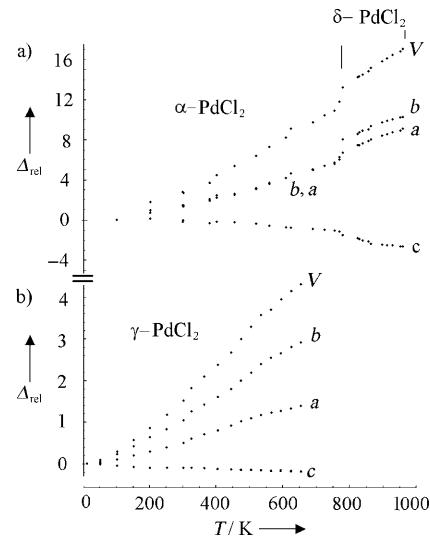


Abbildung 6. Prozentuale Änderung Δ_{rel} des Volumens V und der Kristallachsen a , b und c als Funktion der Temperatur für a) α - und $\delta\text{-PdCl}_2$ und b) $\gamma\text{-PdCl}_2$. Bei α - und $\delta\text{-PdCl}_2$ steigen V , a und b mit der Temperatur, und zwar um 17.0, 9.1 bzw. 10.3 % im Temperaturbereich 100 bis 959 K, während c den NTE-Effekt zeigt und kontrahiert (-2.7%); bei $\gamma\text{-PdCl}_2$ sind die entsprechenden Werte $+4.1$, $+1.3$, $+2.8$ und -0.3% im Temperaturbereich 10 bis 674 K.

Änderung des Volumens V und der Achsen a , b , c als Funktion der Temperatur aufgetragen ist. Dabei wurde für $\alpha\text{-PdCl}_2$ und für $\delta\text{-PdCl}_2$ (Abbildung 6a) auf die Werte bei 100 K und für $\gamma\text{-PdCl}_2$ (Abbildung 6b) auf die bei 10 K normiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl in $\alpha\text{-PdCl}_2$ als auch in $\delta\text{-PdCl}_2$ das Volumen und die Kristallachsen a und b mit steigender Temperatur größere Werte annehmen, während die c -Achse wegen des NTE-Effekts kontrahiert (Abbildung 6a).

Um die Stabilitätsbeziehungen zwischen α -, β -, γ - und $\delta\text{-PdCl}_2$ zu klären, wurde für eine Formeleinheit PdCl_2 die Gesamtenergie dieser Phasen in Abhängigkeit vom Volumen mit dem Dichtefunktionalprogramm WIEN2k^[19] berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7^[20] zusammengefasst. Am Schnittpunkt der Graphen sind für die beiden Hochtemperaturphasen α und δ ($S_{\alpha-\delta}$, Abbildung 7) Volumen und Energie gleich. Bei kleinerem Volumen ist die α -Phase stabil, bei größerem die δ -Phase. Deutlich niedrigere Energien als α und δ haben die Phasen γ und β , wobei letztere die niedrigste Energie aufweist. Entsprechend lassen sich Einkristalle von $\beta\text{-PdCl}_2$ beispielsweise aus $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ in aromatischen Lösungsmitteln durch Zusatz von Eisessig und Perchlorsäure sowie Einleiten von CO erhalten^[21] oder alternativ durch Zersetzen des Komplexes $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2]$ in SOCl_2 .^[3] Durch Eindampfen einer stark sauren Lösung nach Auflösen von Pd-Metall in Königswasser und anschließendes Trocknen bei 150°C wird dagegen nur mikrokristallines $\gamma\text{-PdCl}_2$ erhalten.^[7,8]

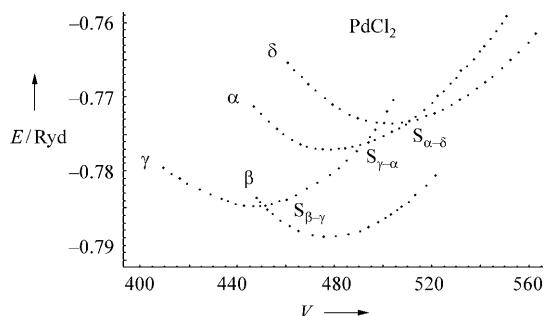


Abbildung 7. Energie für eine Formeleinheit PdCl_2 berechnet mit dem Programm WIEN2k^[19,20] als Funktion des Zellvolumens für die vier polymorphen Phasen.

Experimentelles

Einkristalle von $\alpha\text{-PdCl}_2$ wurden durch Sublimation von ca. 500 mg käuflichem PdCl_2 (STREM Chemicals, Nr. 46-1850) bei 670°C in einer unter Vakuum abgeschmolzenen und zuvor ausgeheizten Quarzglasampulle (Länge 10 cm, Durchmesser 1 cm) erhalten. Im Temperaturbereich von $500\text{--}510^\circ\text{C}$ (Phasenumwandlung $\delta \rightarrow \alpha$ bei 504°C) wurde mit 2°Ch^{-1} sehr langsam abgekühlt, von 470°C auf Raumtemperatur dann innerhalb eines Tages.

Für die Einkristalluntersuchungen an $\alpha\text{-PdCl}_2$ bei 100, 200, 300 und 400 K wurde ein Oxford-XCaliburn3-Diffraktometer mit Enhance-Mo $_{\text{K}\alpha_1}$ -Strahlenquelle genutzt. Die Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm „Scale3 Abspack“ („Spherical Harmonics“) durchgeführt, das in der Software des Oxford-Diffraktometers implementiert ist. Die Strukturen wurden mit SHELXL-97^[22] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren auf F^2 -Werten verfeinert.^[9]

Die Strukturuntersuchungen an PdCl_2 -Pulvern wurden an zwei verschiedenen Guinier-Diffraktometern (HUBER Diffraktionstechnik) durchgeführt. Für die Hochtemperaturmessungen ($300\text{--}960$ K) wurde ein HUBER-G644-Diffraktometer mit Heizvorrichtung verwendet (monochromatische Mo $_{\text{K}\alpha_1}$ -Strahlung, $\lambda = 0.7093$ Å, 750 Messpunkte zwischen 6.00 und 36.00° , 2θ , abgeschmolzene Quarzglaskapillaren, 0.5 mm Durchmesser, mit Pd-Pulver als internem Standard^[23]), für die Tieftemperaturmessungen ($10\text{--}300$ K) ein Guinier-Diffraktometer HUBER G670 mit der Tieftemperatureinrichtung G670.4 (monochromatische Cu $_{\text{K}\alpha_1}$ -Strahlung, $\lambda = 1.54056$ Å, 17200 Messpunkte zwischen 14.000 und 100.000° , 2θ . Präparat aufgestreut zwischen zwei 6 µm dicken Polyacrylatfolien^[24]).

Die Indizierung von 20 Reflexen der neuen Hochtemperaturphase $\delta\text{-PdCl}_2$ mit dem Programm DICVOL^[14] ergab eine monokline Elementarzelle mit $a = 4.0514$, $b = 3.2849$, $c = 11.864$ Å und $\beta = 96.56^\circ$ (Richtigkeitsquotient $F_{20} = 25$). Um den Vergleich mit $\alpha\text{-PdCl}_2$ zu erleichtern, wurde diese monokline Zelle in die Aufstellung mit c als monokliner Achse transformiert. Die Diffraktogramme der Tieftemperaturmessungen lassen sich mit dem Programm DICVOL mit hohen Richtigkeitsquotienten ($M_{20} = 22$) indizieren. Mit diesen Gitterparametern als Startwerten ließen sich die Röntgenpulverdaten von Soulen und Chapell^[6] und von Thiele^[7] phasenrein deuten. Eine automatische Indizierung der Daten des Guinier-Films von Klein^[8] gelang nicht auf Anhieb, weil diese Messwerte auch Daten von vier Fremdreflexen enthalten. Die Auslöschenungen $h0l$ für $l \neq 2n$ und $0kl$ für $k \neq 2n$ legen für $\gamma\text{-PdCl}_2$ die Raumgruppe $P2_1/c$ fest. Die Strukturlösung wurde mit dem Programm FullProf^[18] in Rietveld-Technik durchgeführt. Die Pattern-Matching-Analyse des Guinier-Diffraktograms mit Cu $_{\text{K}\alpha_1}$ -Strahlung bei 300 K ergab mit der Metrik der DICVOL-Indizierung niedrige Richtigkeitsquotienten ($R = 0.0434$, Bragg- $R = 0.0077$) und führte zu den Strukturfaktoren F_{hkl} . Die Patterson-Synthese dieser Daten mit dem Programm SHELXS-97^[16] ergab die interatomaren Vektoren^[17] Pd-Pd, Pd-Cl und Cl-Cl. Bis zur Höhe von zwei Cl-Cl-Vektoren enthält die Patterson-Synthese neben

dem Ursprungsvektor sieben weitere interatomare Vektoren, die sich alle mit der Struktur von $\gamma\text{-PdCl}_2$ (Tabelle 3) deuten ließen. Deutungsprobleme bereitete zunächst der drittstärkste Vektor (0,1/2,0) mit 1.93 Å, da in $\gamma\text{-PdCl}_2$ Pd-Cl-Abstände wenigstens 2.30 Å groß sein sollten. Schwächere Reflexe, die eine andere Indizierung erlaubt hätten, wurden auch in den hochauflösten Guinier-Diffraktogrammen nicht gefunden. Der Vektor (0,1/2,0) wurde daher einer translatorischen Fehlordnung der Pd-Atome mit 30 % zugeordnet. Mit den $F_{hkl,\text{beob}}$ -Werten nach der Rietveld-Verfeinerung ($R = 0.0584$ und $R_p = 0.0818$) ließ sich mit dem Programm SHELXL-97^[22] für $\gamma\text{-PdCl}_2$ bei Besetzung mit den Pd-Lagen sowie der Cl-Lage aus Tabelle 3 ein R -Wert von 0.1142 für $130 F_{\text{beob}} > 4\sigma$ erzielen. Die nachfolgende Differenz-Fourier-Synthese zeigte schwächere Fehlordnungssignale an, die aber keine strukturchemisch plausible Interpretation ermöglichen. Indiz für eine Fehlordnung bei $\gamma\text{-PdCl}_2$ ist auch der hohe Untergrund für die Reflexgruppe bei 27 bis 29° (2θ) im Guinier-Diffraktogramm.

Die Einkristalle von $\alpha\text{-PdCl}_2$ sind beim Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe hinterlegt und können von dort kostenlos erhalten werden.^[9] Die Daten der Pulvermessungen an $\alpha\text{-PdCl}_2$ bei 480°C , an $\delta\text{-PdCl}_2$ bei 520°C und an $\gamma\text{-PdCl}_2$ bei 300 K sind ebenfalls beim FIZ Karlsruhe hinterlegt.^[25] Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden in einer LINSEIS-Differentialthermoanalyse-Aparatur unter Argon mit PtRh-Thermofühlern durchgeführt (140 mg käufliches $\gamma\text{-PdCl}_2$, abgeschmolzen in drei kurzen Quarzgläsern mit 2.0 mm Durchmesser, Heizgeschwindigkeit $20^\circ\text{C min}^{-1}$).

Eingegangen am 4. Februar 2010,
veränderte Fassung am 20. April 2010
Online veröffentlicht am 2. Juli 2010

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Palladium · Phasenumwandlungen · Röntgenbeugung · Strukturaufklärung

- [1] A. F. Wells, *Z. Kristallogr. A* **1938**, *100*, 189.
- [2] H. Schäfer, U. Wiese, K. Rinke, K. Brendel, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 253.
- [3] D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, F. Machetti, S. Ramello, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1430; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1331.
- [4] B. Krebs, C. Brendel, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *561*, 119.
- [5] a) K. Brodersen, G. Thiele, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 120; b) G. Thiele, K. Brodersen, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1968**, *10*, 631.
- [6] J. R. Soulén, W. H. Chappell, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3669.
- [7] G. Thiele, *Dissertation*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, **1964**.
- [8] M. Klein, *Dissertation*, Universität Münster, **1969**.
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-421213, -421214, -421215 und -421216 angefordert werden.
- [10] K. Brandenburg, *Visual Crystal Structure Information System*, Diamond2, Crystal Impact GbR, Bonn, **1999**.
- [11] K. W. Chapman, P. J. Chupas, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15630.
- [12] A. L. Goodwin, C. J. Kepert, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 140301.
- [13] S. J. Hibble, A. C. Hannon, S. M. Cheyne, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4724.
- [14] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, *37*, 724.
- [15] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1519.
- [16] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.

- [17] Patterson-Synthese (berechnete Peak-Höhe Pd-Pd 392, Pd-Cl 145, Cl-Cl 56, bis $2 \times$ Cl-Cl): **Nr.1:** Koordinaten X, Y, Z/Peak/Vektor/Interpretation: **Nr.1:** 0.0000, 0.0000, 0.0000/999/0.00/Ursprung; **Nr.2:** 0.0000, 0.0000, 0.5000/670/3.20/Pd₁₁-Pd₂₂, Pd₂₁-Pd₁₂, Cl₁₁-Cl₁₄, Cl₁₂-Cl₁₃; **Nr.3:** 0.0000, 0.5000, 0.5000/601/3.74/Pd₁₁-Pd₁₂, Pd₂₁-Pd₂₂; **Nr.4:** 0.0000, 0.5000, 0.0000/395/1.93/Pd₁₁-Pd₂₁, Pd₁₂-Pd₂₂; **Nr.5:** 0.2725, 0.2524, 0.3181/350/2.35/Cl₁₁-Pd₁₂, Cl₁₂-Pd₂₁; **Nr.6:** 0.2707, 0.2485, 0.8188/349/2.34/Cl₁₂-Pd₁₂, Cl₁₃-Pd₂₁; **Nr.7:** 0.4756, 0.5000, 0.3717/140/3.54/Cl₁₂-Cl₁₄, Cl₁₁-Cl₁₃; **Nr.8:** 0.4587, 0.5000, 0.8737/108/3.45/Cl₁₁-Cl₁₂, Cl₁₃-Cl₁₄; Koordinaten: Pd₁₁: (0,1/2,0); Pd₁₂: (0,0,1/2); Pd₂₁: (0,0,0); Pd₂₂: (0,1/2,1/2); Cl₁₁: (0.255,0.257,0.814); Cl₁₂: (0.745,0.757,0.686); Cl₁₃: (0.745,0.743,0.186); Cl₁₄: (0.255,0.253,0.314).
- [18] J. R. Rodriguez-Carvajal, *FullProf, A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*, Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of XV Congress of the IUCr, Toulouse, Frankreich, **1990**; International Union of Crystallography, Chester, GB, **1990**, S. 127.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Pro-*
- gram for Calculating Crystal Properties, Technische Universität Wien, Institut für Materialchemie, Austria, **2001**.
- [20] Auf die Ordinatenwerte in Abbildung 7 muss 23875 Ryd aufaddiert werden. Maßgeblich für die Stabilität ist die Differenz der Gesamtenergien, wodurch sich dieser Summand herauskürzt.
- [21] A. Yatsimirski, R. Ugo, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1395.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität, Göttingen, **1997**.
- [23] R. H. Schröder, N. Schmitz-Pranghe, R. Kohlhaas, *Z. Metallk.* **1972**, 63, 12.
- [24] S. Jakob, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2007**.
- [25] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-421219, -421220 und -421221 angefordert werden.