

# Die Strukturen von $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> und $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub>: 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  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Phase strukturell untersucht worden sind. Nach einer Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung von Wells<sup>[1]</sup> aus dem Jahr 1938 kristallisiert  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> mit orthorhombischer Symmetrie in der Raumgruppe *Pnmm* und mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und bildet Bänder kantenverknüpfter PdCl<sub>4</sub>-Quadrate. Eine Verfeinerung der Strukturdaten von Wells mit moderner Beugungstechnik schien nach über 70 Jahren sinnvoll und wurde in der hier vorgestellten Arbeit durchgeführt.

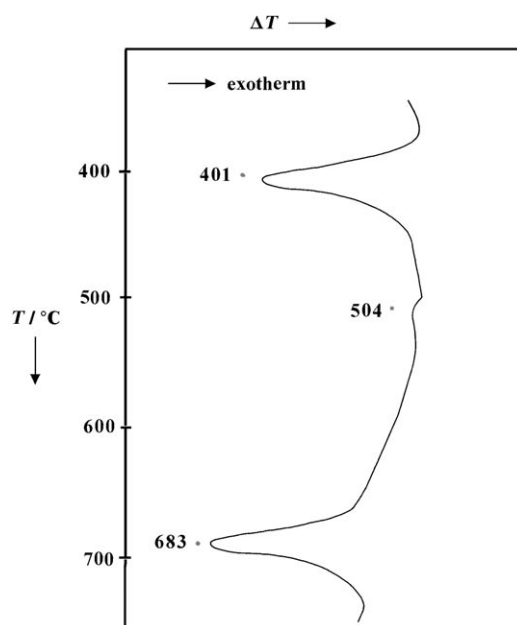
$\beta$ -PdCl<sub>2</sub> wurde von Schäfer et al. entdeckt,<sup>[2]</sup> und seine Struktur wurde von Belli Dell'Amico et al. mit einer Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung aufgeklärt.<sup>[3]</sup> Danach kristallisiert  $\beta$ -PdCl<sub>2</sub> mit rhomboedrischer Symmetrie in der Raumgruppe  $R\bar{3}$  und mit einer Formeleinheit Pd<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> pro Elementarzelle. Die Pd<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub>-Cluster bilden analog zu Pt<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub><sup>[4,5]</sup> isolierte Würfel, auf deren Würfelflächen PdCl<sub>4</sub>-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 Soulen und Chapell.<sup>[6]</sup> Demnach ist  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub>, analog zu  $\alpha$ -PtCl<sub>2</sub>, eine Hochtemperaturphase und kann durch Abschrecken auf Raumtemperatur als metastabile Phase erhalten werden. Soulen und Chapell<sup>[6]</sup> grenzten zu  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> auch eine Tieftemperaturphase ab, von der sie vier *d*-Werte des Röntgenpulverdiagramms publizierten. Diese Phase wird als  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> bezeichnet. Käufliches PdCl<sub>2</sub> hat diese Kristallstruktur. Außerdem wiesen Soulen und Chapell<sup>[6]</sup> auf die Existenz einer zweiten Hochtemperaturphase hin, die im Thermogramm bei 504 °C ein schwaches endothermes Signal zeigte. Diese Phase wird als  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> bezeichnet.

Die Aufklärung der Struktur von  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> scheiterte bislang an einer Deutung der Röntgenpulverdaten. Die Dissertation von G. Thiele<sup>[7]</sup> (1964) enthält ein Strichdiagramm des

Debye-Scherrer-Röntgenfilms dieser Phase sowie eine Tabelle mit 21  $\theta$ -Werten. In der Dissertation von M. Klein<sup>[8]</sup> (1969) findet sich eine Tabelle mit 17 *d*-Werten von  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub>,<sup>[6]</sup> 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  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> (140 mg, drei abgeschmolzene Quarzglasröhrchen, 2,0 mm Durchmesser) in statischer Argonatmosphäre. Die Heizgeschwindigkeit ist 20 °C min<sup>-1</sup>. Die Umwandlungen bei 504 und 683 °C sind beim Abkühlen reversibel, die bei 401 °C ist es nicht.

[\*] 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.

Soulen und Chapell.<sup>[6]</sup> Die der Umwandlung bei 504 °C entsprechende Signalfäche 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  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> 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-

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<sup>[8]</sup> wandelt sich das bei Raumtemperatur metastabile  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> innerhalb von neun Monaten zu etwa 50 % in das thermodynamisch stabile  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> um.

In Tabelle 1 sind für die orthorhombische Hochtemperaturphase  $\alpha$  die Kristallachsen, das Zellvolumen, die Positionsparameter der Chloratome und die isotropen Auslenkungsparameter bei vier Temperaturen zusammengestellt.<sup>[9]</sup> Tabelle 2 enthält die Abstände und die Winkel für diese

**Tabelle 1:** Einkristalldaten<sup>[9]</sup> (Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  [Å], Zellvolumen  $V$  [Å<sup>3</sup>], Positionsparameter der Chloratome  $x_{\text{Cl}}$  und  $y_{\text{Cl}}$  und isotrope Auslenkungsparameter  $U$  [Å<sup>2</sup>] von  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub>, das im untersuchten Temperaturbereich  $T$  [K] metastabil ist.

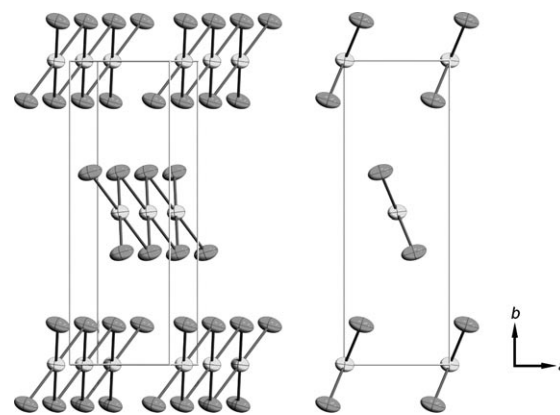
$T$	100	200	300	400
$a$	3.7572(4)	3.7832(6)	3.8115(5)	3.8489(5)
$b$	10.8941(11)	10.9967(17)	11.0371(13)	11.1329(14)
$c$	3.3463(3)	3.3513(5)	3.3429(3)	3.3388(3)
$V$	136.97(2)	139.42(4)	140.63(3)	143.07(3)
$x_{\text{Cl}}$	0.1674(3)	0.1648(4)	0.1627(5)	0.1589(4)
$y_{\text{Cl}}$	0.13309(8)	0.13274(9)	0.13199(11)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

**Tabelle 2:** Abstände [Å] und Winkel [°] von  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> bei vier verschiedenen Temperaturen.<sup>[9]</sup>

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

Phase. Der Vergleich mit den Daten von Wells<sup>[1]</sup> ergab für  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub>.<sup>[10]</sup> Mit steigender Temperatur nimmt der Verkipfungswinkel der Bänder geringfügig verzerter PdCl<sub>4</sub>-Quadrate gegen die  $b$ -Achse stetig von  $-23.5^\circ$  und  $+23.5^\circ$  bei 100 K bis auf  $-22.7^\circ$  und  $+22.7^\circ$  bei 400 K ab.  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> zeigt das ungewöhnliche Verhalten einer „negativen thermischen Expansion



**Abbildung 2.** Diamond-Abbildungen<sup>[10]</sup> von  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> bei 400 K<sup>[9]</sup> mit unendlich langen Ketten chloridverbrückter quadratisch-planar koordinierter Palladiumatome. Die entstehenden Bänder aus kantenverknüpften PdCl<sub>4</sub>-Quadraten verlaufen parallel zu [001] durch die oberen und unteren Zellkanten und die Zellmitte und sind symmetrisch gegen die  $b$ -Achse verkippt ( $-22.7^\circ$ ,  $+22.7^\circ$ ). Die anisotropen Auslenkungsparameter entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

(NTE)<sup>–[11–13]</sup> 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 PdCl<sub>2</sub> in Guinier-Röntgentechnik durchgeführt. Bei 500 °C liegt im Diffraktogramm neben  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> die neue Phase  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> im Verhältnis von etwa 1:1 vor, bei 520 °C wird  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> dann phasenrein erhalten. Das Guinier-Diffraktogramm von  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> zeigte keine Auslöschungen, sodass die Raumgruppen  $P2_1$ ,  $Pm$  oder  $P2_1/m$  in Frage kamen. Letztere führte zur Lösung der Struktur. Die Kristallstrukturen von  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> und  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> stehen in einer Gruppe-Untergruppe-Beziehung<sup>[15]</sup> zueinander. Die monokline Raumgruppe  $P112_1/m$  ( $P2_1/m$ ) ( $\delta$ -PdCl<sub>2</sub>) ist eine Untergruppe der Raumgruppe  $P2_1/n2_1/n2m$  ( $Pnmm$ ) ( $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub>). Das Schema in Abbildung 3 macht den gruppentheoretischen Zusammenhang deutlich.

Es handelt sich um einen translationsgleichen Übergang vom Index 2 ( $t_2$ ). Die Koordinaten der Palladiumatome

3.978 11.597 3.299 500 °C	$P 2_1/n 2_1/n 2/m$ <div><math>\alpha</math>-PdCl<sub>2</sub></div>	<table> <tr> <td>Pd: 2b 2/m</td> <td>Cl: 4g m</td> </tr> <tr> <td>0 [1/2] 0 [1/2] 1/2 [0]</td> <td>0.159 [0.841] 0.131 [0.631] 0 [1/2]</td> </tr> </table>	Pd: 2b 2/m	Cl: 4g m	0 [1/2] 0 [1/2] 1/2 [0]	0.159 [0.841] 0.131 [0.631] 0 [1/2]				
Pd: 2b 2/m	Cl: 4g m									
0 [1/2] 0 [1/2] 1/2 [0]	0.159 [0.841] 0.131 [0.631] 0 [1/2]									
	$t_2$ <div></div>									
4.012 11.782 3.288 97.03° 520 °C	$P 1 1 2/m$ <div><math>\delta</math>-PdCl<sub>2</sub></div>	<table> <tr> <td>Pd: 1b 2/m</td> <td>Pd: 1g 2/m</td> <td>Cl: 2m m</td> <td>Cl: 2n m</td> </tr> <tr> <td>0 0 1/2</td> <td>1/2 1/2 0</td> <td>-0.157 0.126 0</td> <td>0.558 0.644 1/2</td> </tr> </table>	Pd: 1b 2/m	Pd: 1g 2/m	Cl: 2m m	Cl: 2n m	0 0 1/2	1/2 1/2 0	-0.157 0.126 0	0.558 0.644 1/2
Pd: 1b 2/m	Pd: 1g 2/m	Cl: 2m m	Cl: 2n m							
0 0 1/2	1/2 1/2 0	-0.157 0.126 0	0.558 0.644 1/2							

**Abbildung 3.** Gruppentheoretischer Zusammenhang zwischen den Kristallstrukturen von  $\alpha$ - und  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub>. In einem  $t_2$ -Übergang wird die Symmetrie reduziert. Für  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> sind die Kristallachsen bei 500 °C und die Positionsparameter der Einkristallmessung bei 400 K eingesetzt,<sup>[9]</sup> für  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> die Daten bei 520 °C (Tabelle 3).

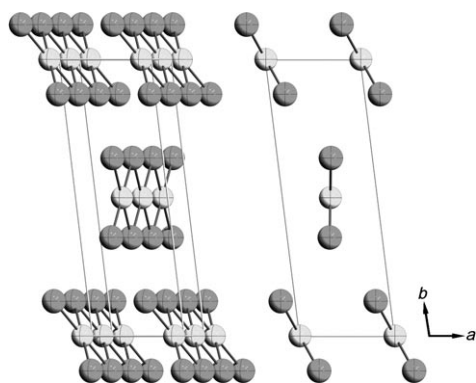
(0,0,1/2) und (1/2,1/2,0) bleiben erhalten, die der Chloratome ändern sich geringfügig. Mit den Positionsparametern von  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> als Startwerten ergab sich schließlich bei Freigabe aller Parameter ein  $R$ -Wert von 0.0695. Die kristallographischen Daten der monoklinen Hochtemperaturphase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

Wie in  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> liegen in  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> Bänder geringfügig verzerrter PdCl<sub>4</sub>-Quadrate entlang der  $c$ -Achse vor. Die Pd-

**Tabelle 3:** Kristallographische Daten von  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> bei 793 K und von  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> bei 300 K.<sup>[25]</sup>

Phase	$\delta$ -PdCl <sub>2</sub>	$\gamma$ -PdCl <sub>2</sub>
$T$ [K]	793(10)	300(2)
Pearson-Symbol	$mP6$	$mP6$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P112/m$	$P12_1/c1$
$a$ [Å]	4.012(1)	5.5496(3)
$b$ [Å]	11.782(7)	3.8608(2)
$c$ [Å]	3.288(1)	6.4105(3)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	90	107.151(2)
$\gamma$ [°]	97.03(3)	90
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	154.3(1)	131.24(2)
$Z$	2	2
$\rho_{\text{exp.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	–	4.44(5)
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	3.818(2)	4.487(1)
Pd/Wyckoff Lage	1 Pd(1)/1b (0,0,1/2) 1 Pd(2)/1g (1/2,1/2,0)	2 Pd/2c <sup>[a]</sup> (0,1/2,0)
Cl/Wyckoff Lage	2 Cl(1)/2m (x,y,0) (–0.157(8),0.126(1),0)	4 Cl/4e (x,y,z) (0.2550(4),0.2573(7), 0.8141(7))
Cl/Wyckoff Lage	2 Cl(2)/2n (x,y,1/2) (0.558(6),0.644(1),1/2)	
$U_{\text{Pd}}$ [Å <sup>2</sup> ]	0.097(3)	0.0083(4)
$U_{\text{Cl}}$ [Å <sup>2</sup> ]	0.120(9)	0.0170(6)

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



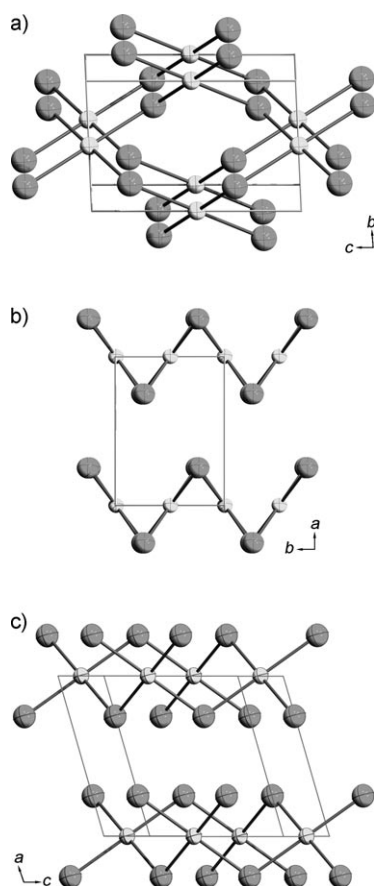
**Abbildung 4:** Diamond-Abbildungen<sup>[10]</sup> von  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> bei 520 °C. Ebene Bänder aus kantenverknüpften PdCl<sub>4</sub>-Quadraten verlaufen parallel zu [001] durch die oberen und unteren Kanten und die Zellmitte. Die Bänder sind unsymmetrisch gegen die  $b$ -Achse verkippt (–22°, +8°). Die hohen isotropen Auslenkungsparameter ( $U_{\text{Pd}}=0.097(3)$ ,  $U_{\text{Cl}}=0.120(9)$  Å<sup>2</sup>) sind der Guinier-Messung bei 520 °C (Tabelle 3) entnommen und entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

Cl-Abstände betragen bei 520 °C in den Quadraten 2.35(2) Å ( $4 \times$ ), die Cl-Pd-Cl-Winkel 89(1) und 91(1)° (jeweils  $2 \times$ ). In  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> (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  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> (Raumgruppe  $P2_1/m$ ) 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  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> mit steigender Temperatur stetig ab (100 K: 47.0°; 400 K: 45.4°) und beträgt in  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> bei 793 K nur noch 30°.  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> hat eine längere  $c$ -Achse und damit einhergehend ein größeres Zellvolumen und eine größere thermische Ausdehnung des Volumens als  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub>. Ungewöhnlich ist jedoch, dass die Hochtemperaturphase  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> eine niedrigere Symmetrie ( $P2_1/m$ ) aufweist als die bei tieferer Temperatur stabile Phase  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> ( $Pnnm$ ). Auch in  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> 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  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> gelang die Strukturklärung mit hochaufgelösten Guinier-Röntgendiffraktogrammen mit Cu<sub>K $\alpha$</sub> -Strahlung, die im Bereich zwischen 10 und 300 K aufgenommen wurden.  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> kristallisiert in einem neuen Strukturtyp mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Laut Patterson-Synthese<sup>[16,17]</sup> und Rietveld-Verfeinerung<sup>[18]</sup> ist die Pd-Lage 2c (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  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub>: entlang der verkippten  $b$ -Achse und entlang der  $c$ -Achse mit eckenverknüpften PdCl<sub>4</sub>-Quadraten (Abbildung 5a). Auf diese Weise entstehen Schichten aus PdCl<sub>4</sub>-Quadraten mit W-Wellung (Abbildung 5b). Abbildung 5c zeigt einen Blick entlang der  $b$ -Achse auf die Schichten von PdCl<sub>4</sub>-Quadraten. In  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> liegt somit ein neuartiges Verknüpfungsmuster der PdCl<sub>4</sub>-Quadrate vor. In  $\alpha$ - und in  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> sind diese zu Bändern kanten-, in  $\beta$ -PdCl<sub>2</sub> zu Clustern ecken- und in  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> 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 2c) 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 2a) 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 PdCl<sub>4</sub>-Quadrate von  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> betragen 2.30(1) und 2.32(1) Å (jeweils  $2 \times$ ) bzw. 88.0(1) und 92.1(1)° (jeweils  $2 \times$ ). Die Pd-Cl-Abstände sind etwa so groß wie in  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> (2.3016(7)–2.3081(7) Å bei 100–400 K, Tabelle 2), aber kürzer als in  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> (2.35(2) Å bei 520 °C). In  $\beta$ -PdCl<sub>2</sub> liegen diese Abstände zwischen 2.304(1) und 2.312(1) Å und die Winkel zwischen 89.18(3) und 90.26(9)°.<sup>[3]</sup> Für die Umwandlung  $\gamma \rightarrow \alpha$  müssen die Schichten eckenverknüpfter PdCl<sub>4</sub>-Quadrate in Bänder kantenverknüpfter PdCl<sub>4</sub>-Quadrate transformiert



**Abbildung 5.** Diamond-Abbildungen<sup>[10]</sup> von  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub>. a) Perspektivischer Blick entlang der *a*-Achse auf die monokline Elementarzelle. Es ergeben sich eckenverknüpfte PdCl<sub>4</sub>-Quadrate, 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<sub>4</sub>-Schichten.

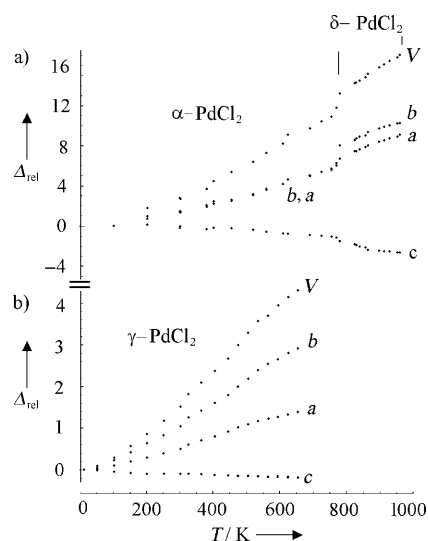
werden. Für eine solche rekonstruktive Umwandlung gibt es daher keine Gruppe-Untergruppe-Beziehung wie bei der Umwandlung  $\alpha \rightarrow \delta$ .

Tabelle 4 enthält für  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> im Temperaturbereich 10–300 K die Gitterkonstanten *a*, *b*, *c*,  $\beta$  und das Zellvolumen *V*. Es zeigt sich, dass in  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> wie in  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> (Tabelle 1) und  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> (siehe Abbildung 6b) eine negative thermische Ausdehnung der *c*-Achse vorliegt. Das ist die Richtung, in der in

**Tabelle 4:** Gitterkonstanten [Å], monokliner Winkel [°] und Zellvolumen [Å<sup>3</sup>] für  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> im Temperaturbereich 10–300 K, die aus Guinier-Diffraktogrammen mit Cu<sub>Kα1</sub>-Strahlung bei Rietveld-Auswertung<sup>[18]</sup> erhalten wurden.

<i>T</i> [K]	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$	<i>V</i>
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)

$\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> die PdCl<sub>4</sub>-Quadrate in Schichtrichtung angeordnet sind (Abbildung 5a und c). Bei der Kantenverknüpfung in  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> und in  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> ist der NTE-Effekt allerdings erheblich stärker ausgeprägt als bei der Eckenverknüpfung in  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub>, wie Abbildung 6 zu entnehmen ist, in der die prozentuale

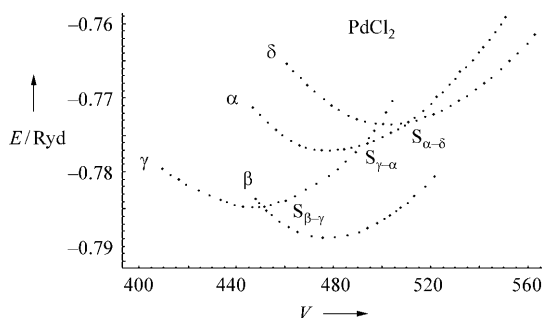


**Abbildung 6.** Prozentuale Änderung  $\Delta_{\text{rel}}$  des Volumens *V* und der Kristallachsen *a*, *b* und *c* als Funktion der Temperatur für a)  $\alpha$ - und  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> und b)  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub>. Bei  $\alpha$ - und  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> steigen *V*, *a* und *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  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> und für  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> (Abbildung 6a) auf die Werte bei 100 K und für  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> (Abbildung 6b) auf die bei 10 K normiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass sowohl in  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub> als auch in  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -PdCl<sub>2</sub> zu klären, wurde für eine Formeleinheit PdCl<sub>2</sub> die Gesamtenergie dieser Phasen in Abhängigkeit vom Volumen mit dem Dichtefunktionalprogramm WIEN2k<sup>[19]</sup> berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7<sup>[20]</sup> zusammengefasst. Am Schnittpunkt der Graphen sind für die beiden Hochtemperaturphasen  $\alpha$  und  $\delta$  (*S* <sub>$\alpha$ - $\delta$ , Abbildung 7) Volumen und Energie gleich. Bei kleinerem Volumen ist die  $\alpha$ -Phase stabil, bei größerem die  $\delta$ -Phase. Deutlich niedrigere Energien als  $\alpha$  und  $\delta$  haben die Phasen  $\gamma$  und  $\beta$ , wobei letztere die niedrigste Energie aufweist. Entsprechend lassen sich Einkristalle von  $\beta$ -PdCl<sub>2</sub> beispielsweise aus [Pd<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>] in aromatischen Lösungsmitteln durch Zusatz von Eisessig und Perchlorsäure sowie Einleiten von CO erhalten<sup>[21]</sup> oder alternativ durch Zersetzen des Komplexes [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>] in SOCl<sub>2</sub>.<sup>[3]</sup> Durch Eindampfen einer stark sauren Lösung nach Auflösen von Pd-Metall in Königswasser und anschließendes Trocknen bei 150 °C wird dagegen nur mikrokristallines  $\gamma$ -PdCl<sub>2</sub> erhalten.<sup>[7,8]</sup></sub>





**Abbildung 7.** Energie für eine Formeleinheit  $\text{PdCl}_2$  berechnet mit dem Programm WIEN2k<sup>[19,20]</sup> als Funktion des Zellvolumens für die vier polymorphen Phasen.

### Experimentelles

Einkristalle von  $\alpha\text{-PdCl}_2$  wurden durch Sublimation von ca. 500 mg käuflichem  $\text{PdCl}_2$  (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 500–510 °C (Phasenumwandlung  $\delta \rightarrow \alpha$  bei 504 °C) wurde mit 2 °C h<sup>-1</sup> 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-XCalibur3-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<sup>[22]</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate im Vollmatrixverfahren auf  $F^2$ -Werten verfeinert.<sup>[9]</sup>

Die Strukturuntersuchungen an  $\text{PdCl}_2$ -Pulvern wurden an zwei verschiedenen Guinier-Diffraktometern (HUBER Diffraktionstechnik) durchgeführt. Für die Hochtemperaturmessungen (300–960 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°, 2 $\theta$ , abgeschmolzene Quarzglas kapillaren, 0.5 mm Durchmesser, mit Pd-Pulver als internem Standard<sup>[23]</sup>), für die Tieftemperaturmessungen (10–300 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°, 2 $\theta$ , Präparat aufgestreut zwischen zwei 6 µm dicken Polyacetatfolien<sup>[24]</sup>).

Die Indizierung von 20 Reflexen der neuen Hochtemperaturphase  $\delta\text{-PdCl}_2$  mit dem Programm DICVOL<sup>[14]</sup> 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<sup>[6]</sup> und von Thiele<sup>[7]</sup> phasenrein deuten. Eine automatische Indizierung der Daten des Guinier-Films von Klein<sup>[8]</sup> gelang nicht auf Anhieb, weil diese Messwerte auch Daten von vier Fremdreflexen enthalten. Die Auslöschungen  $h0l$  für  $l \neq 2n$  und  $0k0$  für  $k \neq 2n$  legen für  $\gamma\text{-PdCl}_2$  die Raumgruppe  $P2_1/c$  fest. Die Strukturlösung wurde mit dem Programm FullProf<sup>[18]</sup> in Rietveld-Technik durchgeführt. Die Pattern-Matching-Analyse des Guinier-Diffraktogramms 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<sup>[16]</sup> ergab die interatomaren Vektoren<sup>[17]</sup> 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 hochaufgelösten 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<sup>[22]</sup> 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 strukturell plausible Interpretation ermöglichten. Indiz für eine Fehlordnung bei  $\gamma\text{-PdCl}_2$  ist auch der hohe Untergrund für die Reflexgruppe bei 27 bis 29° (2 $\theta$ ) im Guinier-Diffraktogramm.

Die Einkristalldaten von  $\alpha\text{-PdCl}_2$  sind beim Fachinformationszentrum (FIZ) Karlsruhe hinterlegt und können von dort kostenlos erhalten werden.<sup>[9]</sup> 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.<sup>[25]</sup> Die thermoanalytischen Untersuchungen wurden in einer LINSEIS-Differentialthermoanalysen-Apparatur unter Argon mit PtRh-Thermofühlern durchgeführt (140 mg käufliches  $\gamma\text{-PdCl}_2$ , abgeschmolzen in drei kurzen Quarzglasröhrchen mit 2.0 mm Durchmesser, Heizgeschwindigkeit 20 °C min<sup>-1</sup>).

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. Soulen, W. H. Chapell, *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. Boulton, 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:** 0.0000, 0.0000, 0.0000/999/0.00/Ur-sprung; **Nr. 2:** 0.0000, 0.0000, 0.5000/670/3.20/Pd<sub>11</sub>-Pd<sub>22</sub>, Pd<sub>21</sub>-Pd<sub>12</sub>, Cl<sub>11</sub>-Cl<sub>14</sub>, Cl<sub>12</sub>-Cl<sub>13</sub>; **Nr.3:** 0.0000, 0.5000, 0.5000/601/3.74/Pd<sub>11</sub>-Pd<sub>12</sub>, Pd<sub>21</sub>-Pd<sub>22</sub>; **Nr.4:** 0.0000, 0.5000, 0.0000/395/1.93/Pd<sub>11</sub>-Pd<sub>21</sub>, Pd<sub>12</sub>-Pd<sub>22</sub>; **Nr.5:** 0.2725, 0.2524, 0.3181/350/2.35/Cl<sub>11</sub>-Pd<sub>12</sub>, Cl<sub>12</sub>-Pd<sub>21</sub>; **Nr.6:** 0.2707, 0.2485, 0.8188/349/2.34/Cl<sub>12</sub>-Pd<sub>12</sub>, Cl<sub>13</sub>-Pd<sub>21</sub>; **Nr.7:** 0.4756, 0.5000, 0.3717/140/3.54/Cl<sub>12</sub>-Cl<sub>14</sub>, Cl<sub>11</sub>-Cl<sub>13</sub>; **Nr.8:** 0.4587, 0.5000, 0.8737/108/3.45/Cl<sub>11</sub>-Cl<sub>12</sub>, Cl<sub>13</sub>-Cl<sub>14</sub>; Koordinaten: Pd<sub>11</sub>: (0,1/2,0); Pd<sub>12</sub>: (0,0,1/2); Pd<sub>21</sub>: (0,0,0); Pd<sub>22</sub>: (0,1/2,1/2); Cl<sub>11</sub>: (0.255,0.257,0.814); Cl<sub>12</sub>: (0.745,0.757,0.686); Cl<sub>13</sub>: (0.745,0.743,0.186); Cl<sub>14</sub>: (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 Program for Calculating Crystal Properties*, Technische Universität Wien, Institut für Materialchemie, Austria, **2001**.
- [20] Auf die Ordinatenwerte in Abbildung 7 muss 23875 Ryd addiert 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.