

Pd<sup>4+</sup>-KomplexeDeutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201601767  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201601767Pd<sup>4+</sup> in oxoanionischer Umgebung: Die XeF<sub>2</sub>-unterstützte Synthese von [Pd(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>

Jörn Bruns,\* David van Gerven, Thorsten Klüner und Mathias S. Wickleder\*

**Abstract:** Erstmals wurde eine Verbindung synthetisiert, in der Pd<sup>4+</sup>-Kationen ausschließlich von einfachen Oxoanionen koordiniert werden. Die Stabilisierung des vierwertigen Palladiums erfolgt durch Bildung des Komplexanions [Pd(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, in dem das Metallatom von drei chelatisierenden Disulfatgruppen umgeben wird. Interessanterweise wird das Salz K<sub>2</sub>[Pd(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>] nur dann erhalten, wenn die Reaktion von K<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>] und reinem SO<sub>3</sub> in Gegenwart von XeF<sub>2</sub> durchgeführt wird.

Nach gängiger Lehrbuchmeinung zeichnet sich die Chemie des Palladiums vor allem durch das Auftreten der Oxidationsstufe +II aus. Hohe Oxidationsstufen, vor allem +IV, resultieren nur unter stark oxidierenden Bedingungen: PdF<sub>4</sub>, das aus Palladium und elementarem Fluor erhalten wird, ist ein gutes Beispiel hierfür.<sup>[1,2]</sup> Darüber hinaus gelingt die Stabilisierung von Pd<sup>IV</sup> durch Bildung von [PdF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, für das eine Vielzahl von Salzen beschrieben wurde.<sup>[3]</sup> In begrenzter Anzahl sind derartige Komplexe auch für andere Halogenide bekannt. So sind z. B. die Palladate A<sub>2</sub>[PdX<sub>6</sub>] (A = Alkalimetall; X = Cl, Br, I) stabile Verbindungen, obwohl die entsprechenden binären Halogenide PdX<sub>4</sub> (X = Cl, Br, I) nicht hergestellt werden können.<sup>[4]</sup> Sauerstoff sollte ebenfalls ein geeignetes Oxidationsmittel zur Synthese vierwertiger Palladiumverbindungen sein. Tatsächlich ist eine Reihe von komplexen Oxiden bekannt, die in den meisten Fällen durch Hochdrucksynthesen erhalten wurden.<sup>[5]</sup> Interessanterweise ist nach jüngsten Untersuchungen das binäre Oxid PdO<sub>2</sub>, das in früheren Arbeiten unter hohem Sauerstoffdruck hergestellt und als zu Rutil isotype Verbindung beschrieben wurde,<sup>[6]</sup> unter Umgebungsbedingungen nicht stabil.<sup>[7]</sup> Zwei weitere bemerkenswerte Beispiele, in denen Pd<sup>4+</sup>-Kationen oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert vorliegen, sind die hochgeladenen Komplexe [Pd<sub>2</sub>(TeO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(HTeO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>14-</sup> und

[Pd<sub>2</sub>(IO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(HIO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup>.<sup>[8]</sup> In beiden Anionen sind die Palladiumatome Teil eines Netzwerkes, das aus sechs eckenverknüpften Oktaedern besteht. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Verbindungen des vierwertigen Palladiums mit dem Metall in ausschließlicher Sauerstoffumgebung sehr selten sind.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass die bekannten Palladium-Oxoanion-Verbindungen weitgehend zweiwertig sind.<sup>[9]</sup> Auch unsere eigenen Arbeiten auf dem Gebiet von Edelmetall-Oxoanion-Verbindungen haben im Fall des Palladiums nur zu zweiwertigen Verbindungen geführt, selbst wenn starke Oxidationsmittel wie N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, und H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> eingesetzt wurden.<sup>[10]</sup> Allerdings zeigen auch diese zweiwertigen Verbindungen eine mitunter faszinierende Strukturchemie und ungewöhnliche Eigenschaften. Die Disulfate Pd[S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] und Pd[HS<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sub>2</sub>, in denen die oktaedrisch koordinierten Pd<sup>II</sup>-Ionen zu einer ferromagnetischen Ordnung bei tiefer Temperatur führen, mögen dies illustrieren.<sup>[11]</sup> Für den Gruppennachbarn Platin wird dagegen ein gänzlich anderes Verhalten beobachtet. Hier sind bislang keine Pd<sup>II</sup>-analogen zweiwertigen Platinverbindungen bekannt. Stattdessen führen Reaktionen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und/oder SO<sub>3</sub> nahezu immer zu Pt<sup>IV</sup>-Sulfaten, in denen [Pt<sub>2</sub>]-Hanteln vorliegen, die von chelatisierenden Sulfatgruppen koordiniert werden.<sup>[12]</sup> Unter bestimmten Bedingungen ist es uns sogar gelungen, vierwertige Platinverbindungen, beispielsweise in Form des komplexen Nitrats (NO)<sub>2</sub>[Pt(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] aus Reaktionen mit N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und des Tris(disulfato)platinat-Anions [Pt(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, das sich aus SO<sub>3</sub>-reichem Oleum gewinnen lässt, zu stabilisieren.<sup>[13]</sup> In diesem [Pt(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>-Anion wird das Platinatom von drei chelatisierenden S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>-Anionen oktaedrisch koordiniert. Dieses Strukturmotiv scheint ausgesprochen vorteilhaft für die Stabilisierung vierwertiger Metallionen zu sein, denn wir haben Komplexe der Art [M(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> bereits für die Metalle (M) Germanium, Zinn, Titan und sogar für Silicium gefunden. Letzteres stellt eines der äußerst seltenen Beispiele für Verbindungen mit oktaedrisch koordiniertem Si<sup>IV</sup> dar, in dem die Koordinationssphäre nur aus simplen Oxoanionen aufgebaut wird.<sup>[14]</sup> Aufgrund dieser Beobachtungen hielten wir es für möglich, dass auch Pd<sup>IV</sup> durch einen solchen Komplex stabilisiert werden könnte. Nach unseren bisherigen Ergebnissen war aber auch klar, dass eine Oxidation von elementarem Palladium oder Pd<sup>II</sup>-Verbindungen mittels SO<sub>3</sub> nicht zu erwarten ist. Als Ausgangsverbindung wurde daher das Palladat(IV) K<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>] gewählt, welches das Metall bereits in der Oxidationsstufe +IV enthält und so eine Reaktion gemäß K<sub>2</sub>[PdCl<sub>6</sub>] + 9 SO<sub>3</sub> → K<sub>2</sub>[Pd(S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>] + 3 Cl<sub>2</sub> + 3 SO<sub>2</sub> ermöglichen sollte. Die Reaktion führt jedoch nicht zum gewünschten Pd<sup>IV</sup>-Komplex. Stattdessen wird die Reduktion zu zweiwertigem Palladium unter Bildung des einzigartigen Palladats

[\*] Dr. J. Bruns  
Universität Innsbruck  
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie  
Innrain 80–82, 6020 Innsbruck (Österreich)  
E-Mail: joern.bruns@uibk.ac.at

M. Sc. D. van Gerven, Prof. Dr. M. S. Wickleder  
Justus-Liebig-Universität Gießen  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen (Deutschland)  
E-Mail: mathias.wickleder@anorg.chemie.uni-giessen.de

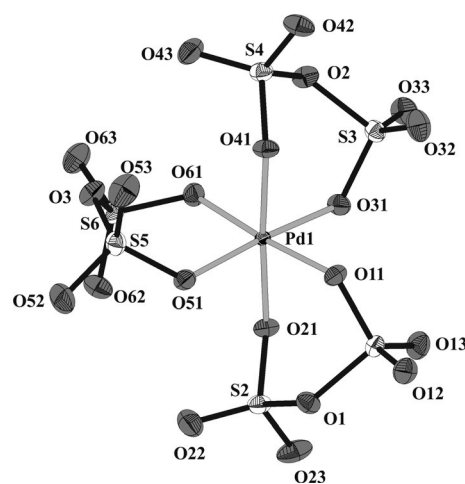
Prof. Dr. T. Klüner  
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Institut für Chemie  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter:  
<http://dx.doi.org/10.1002/ange.201601767> zu finden.

$K_2[Pd(S_4O_{13})_2]$  beobachtet.<sup>[15]</sup> Da die unerwünschte Reduktion sich auch durch Variation der Reaktionstemperatur nicht unterdrücken ließ, haben wir der Reaktionsmischung  $XeF_2$  als zusätzliches starkes Oxidationsmittel zugesetzt. Tatsächlich war diese Vorgehensweise erfolgreich und führte in nahezu quantitativer Ausbeute zu dem gewünschten Palladat(IV)  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ . Die Verbindung ist ein seltenes Beispiel für  $Pd^{IV}$  in ausschließlicher Koordination von Sauerstoffatomen und sogar die erste Verbindung mit vierwertigem Palladium in einem einfachen Oxoanion-Salz.

$K_2[Pd(S_2O_7)_3]$  wurde in Form von rotorangefarbenen Einkristallen erhalten (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Reaktion wurde in einer evakuierten abgeschmolzenen Glasampulle in einem Röhrenofen bei 120 °C mit anschließendem langsamen Abkühlen durchgeführt (siehe *Experimentelles*). Es stellt sich die Frage, wie die Anwesenheit von  $XeF_2$  die Reduktion von  $Pd^{IV}$  unterdrückt. Möglicherweise bildet sich aus  $XeF_2$  und  $SO_3$  zunächst das Bis(fluorsulfuryl)peroxid ( $XeF_2 + 2SO_3 \rightarrow Xe + S_2O_6F_2$ ). Die Bildung dieser Verbindung aus elementarem Fluor und Schwefeltrioxid ist bekannt, und über ihr Potenzial zur Synthese von Edelmetall-Oxoanion-Verbindungen wurde bereits berichtet.<sup>[16]</sup> Es sind jedoch weitere Untersuchungen nötig, um den Reaktionsmechanismus aufzuklären.  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$  kristallisiert in der inversionssymmetrischen triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Demnach stellt die Verbindung ein Racemat dar, zumal die oktaedrische Koordination des Metallatoms mit drei Chelatliganden grundsätzlich zu zwei Enantiomorphen mit  $\Delta$ - oder  $\Lambda$ -Konfiguration führt. In allen von uns bislang beschriebenen Komplexen des Typs  $[M(S_2O_7)_3]^{2-}$  konnte diese racemische Kristallisation beobachtet werden. In  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$  lassen sich zwei kristallographisch unterscheidbare  $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Anionen finden, die jedoch nahezu identisch sind (Abbildung S2). Einer dieser Komplexe ist in Abbildung 1 dargestellt, welche die chelatisierende Koordination der drei  $S_2O_7^{2-}$ -Anionen an das  $Pd^{IV}$ -Kation zeigt. In beiden  $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Einheiten liegen die Pd-O-Abstände in den  $[PdO_6]$ -Oktaedern relativ gleichmäßig bei etwa 197 pm, und auch die O-Pd-O-Winkel weichen nur leicht von den idealen Oktaederwinkeln ab. In den  $S_2O_7^{2-}$ -Anionen beträgt der S-O-Abstand für die terminalen Sauerstoffatome durchschnittlich 142 pm, während die  $Pd^{4+}$ -koordinierten Sauerstoffatome größere S-O-Abstände von 150.7(1) bis 152.0(1) pm aufweisen. Die S-O-Bindungslängen in den S-O-S-Brücken sind mit Werten zwischen 162.5(1) und 164.4(1) pm erwartungsgemäß größer. Im Vergleich zur Palladiumverbindung sind die Bindungen im Platinkomplex  $[Pt(S_2O_7)_3]^{2-}$  durchschnittlich 1 pm länger. Der Ladungsausgleich für das Palladat-Anion erfolgt durch vier kristallographisch unterscheidbare  $K^+$ -Ionen, die Koordinationszahlen zwischen acht und zehn aufweisen, wenn Abstände bis zu 350 pm berücksichtigt werden (Abbildung 2).

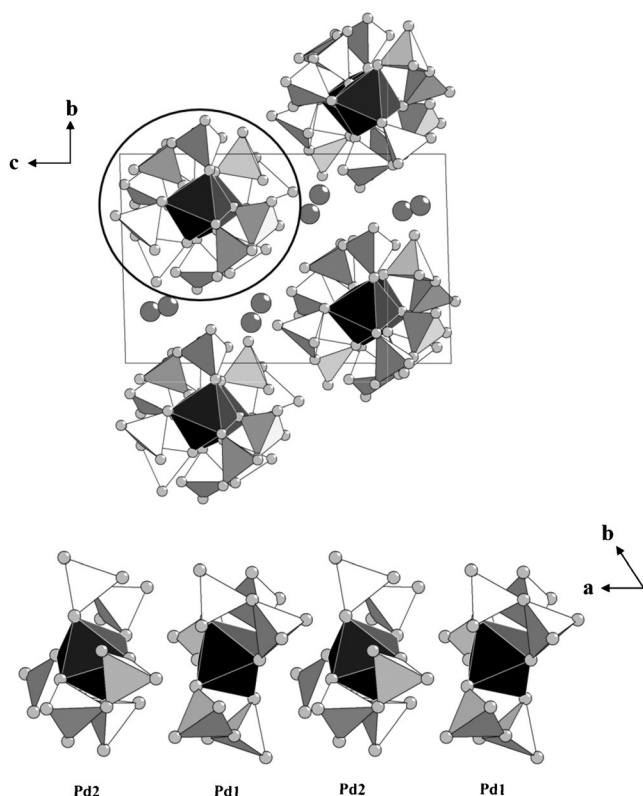
Die ermittelten Bindungsparameter des  $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Anions sind in guter Übereinstimmung mit theoretischen Werten, die aus Dichtefunktionalrechnungen unter Verwendung eines PBE0-Austauschkorrelationsfunktional und eines cc-pVTZ-Basisatzes für S und O sowie eines cc-pVTZ-PP-Basisatzes für Pd berechnet wurden (siehe Bildunterschrift zu Abbildung 1).<sup>[17]</sup> Aus diesen Berechnungen geht für



**Abbildung 1.** Struktur und Atombenennung eines der beiden kristallographisch unterscheidbaren  $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Anionen in  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$  (das zweite ist nahezu identisch, siehe die Hintergrundinformationen). Die thermischen Ellipsoide sind mit 75 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen in pm: *kursiv*: berechnete Werte auf PBE0-Niveau mit cc-pVTZ-Basisatz für S und O sowie cc-pVTZ-PP-Basisatz für Pd (vollständige Daten sind in den Hintergrundinformationen angegeben): Pd1-O11: 198.66(13)/197.88, Pd1-O21: 198.17(13)/199.14, Pd1-O31: 196.31(13)/199.12, Pd1-O41: 197.77(13)/197.87, Pd1-O51: 197.86(13)/199.17, Pd1-O61: 197.58(13)/197.85, S1-O11: 151.60(14)/153.97, S1-O12: 142.44(14)/142.96, S1-O13: 141.96(14)/143.52, S1-O1: 163.00(14)/163.97, S2-O1: 164.31(14)/165.21, S2-O21: 151.64(14)/153.30, S2-O22: 141.29(16)/143.60, S2-O23: 142.34(15)/143.05, S3-O31: 151.81(14)/153.28, S3-O32: 142.07(15)/143.05, S3-O33: 141.81(14)/143.60, S3-O2: 163.85(14)/165.20, S4-O2: 162.67(13)/163.96, S4-O41: 152.01(14)/153.96, S4-O42: 141.74(15)/143.52, S4-O43: 142.96(15)/142.95, S5-O51: 150.72(14)/153.28, S5-O52: 142.92(16)/143.05, S5-O53: 141.72(15)/143.60, S5-O3: 163.33(14)/165.21, S6-O3: 163.24(14)/163.95, S6-O61: 151.89(14)/153.97, S6-O62: 141.80(15)/142.95, S6-O63: 141.68(15)/143.52.

das zentrale Palladiumatom eine Mulliken-Ladung von +0.67 hervor. Obwohl dieser Wert nicht als absolute Ladung missinterpretiert werden sollte, ist es interessant, ihn mit jenen anderer bekannter  $[M(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Komplexe zu vergleichen (Tabelle S6). Diese verringern sich in der Reihe Sn (+1.28) > Ge (+0.97) > Si (+0.87) > Ti (+0.79) > Pt (+0.57) und belegen die steigende Kovalenz der M-O-Bindungen in den  $[MO_6]$ -Oktaedern. Die Mulliken-Ladung des Palladiumatoms in  $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$  fügt sich in diese Reihe zwischen Titan und Platin ein. Aus den quantenchemischen Berechnungen konnten außerdem die zu erwartenden Schwingungsfrequenzen erhalten werden, sodass eine Zuordnung der beobachteten Schwingungen im IR- und Raman-Spektrum möglich wurde (Abbildung S4, Tabelle S9). Wie zuvor für andere Komplexe des  $[M(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Typs diskutiert, entsprechen die meisten Normalmoden komplexen Kombinationschwingungen.<sup>[13,14]</sup>

Der thermische Abbau von  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$  erfolgt in drei Schritten (Abbildung S5, Tabelle S10) und führt letztendlich zu einer Mischung von  $K_2SO_4$  und elementarem Palladium. Erwähnenswert ist, dass der letzte Schritt zweifelsohne auf die Zersetzung von  $PdO$  zurückzuführen ist.<sup>[10]</sup> Folglich bildet sich dieses Oxid als Zwischenstufe, übereinstimmend mit der Beobachtung, dass  $PdO_2$  keine stabile Verbindung ist.<sup>[7]</sup>



**Abbildung 2.** Kristallstruktur von  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ , Ansicht entlang der  $[100]$ -Richtung (oben). In dieser Richtung sind die  $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Anionen von Pd1 und Pd2 abwechselnd gestapelt. Die Stapelungsabfolge ist im unteren Teil der Abbildung hervorgehoben.

## Experimentelles

**Vorsicht:** Oleum und  $SO_3$  sind starke Oxidationsmittel und mit Vorsicht zu handhaben. Während und sogar nach der Reaktion kann die Glasampulle unter merklichem Druck stehen. Es ist notwendig, die Ampulle vor dem Öffnen mit flüssigem  $N_2$  zu kühlen.

Synthese von  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ :  $K_2PdCl_6$  (48 mg, 0.12 mmol; hergestellt nach Lit. [18]) wurde bei Unterdruck im Exsikkator über Sica-pent für eine Woche getrocknet. Das getrocknete  $K_2PdCl_6$  wurde in einer Handschuhbox in eine dickwandigen Glasampulle ( $l=250$  mm,  $\phi=20$  mm, Wand=2 mm) gegeben. Anschließend wurde  $XeF_2$  (62 mg, 0.37 mmol; 99.5%, abcr, Karlsruhe) hinzugegeben. Die Ampulle wurde an eine Apparatur zur  $SO_3$ -Synthese angeschlossen, die sich aus einem 1000-mL-Dreihalskolben gefüllt mit  $P_4O_{10}$  (30 g; 97%, Merck, Darmstadt) und einem mit Oleum (30 mL; 65%  $SO_3$ , puriss. Merck, Darmstadt) befüllten Tropftrichter zusammensetzt. Das bei 150°C ausgetriebene  $SO_3$  wurde in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Reaktionsampulle kondensiert. Die Ampulle wurde abgeschmolzen, in einen Röhrenofen platziert und auf 120°C erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Tagen wurde die Temperatur über einen Zeitraum von 100 h auf 25°C abgekühlt. Das Produkt wurde in Form rotorangefarbener Kristalle bezogen auf die Menge des eingesetzten Palladiums nahezu quantitativ erhalten. Die Kristalle sind extrem feuchtigkeitsempfindlich und müssen unter strikt inerten Bedingungen gehandhabt werden.

Strukturanalyse: Einige der Einkristalle wurden in perfluoriertes Inertöl (AB128333, abcr, Karlsruhe) überführt. Unter einem kühlenden Stickstoffstrom wurde ein geeigneter Kristall auf eine Glasnadel ( $\phi=0.1$  mm) präpariert, die direkt in den kalten  $N_2$ -Strom (−173°C) des Einkristalldiffraktometers überführt wurde ( $\kappa$ -APEX II, Bruker, Karlsruhe). Nach der Bestimmung der Elementarzelle wurden mit demselben Diffraktometer die Intensitätsdaten gesam-

melt.  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$ : Nadel ( $0.142 \times 0.088 \times 0.073$  mm), triklin,  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z=4$ ,  $a=1125.65(3)$  pm,  $b=1126.16(3)$  pm,  $c=1629.68(5)$  pm,  $\alpha=79.300(1)^\circ$ ,  $\beta=70.177(1)^\circ$ ,  $\gamma=61.402(1)^\circ$ ,  $V=1705.67(9)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho=2.776$  g cm<sup>−3</sup>,  $2\theta_{max}=72.636^\circ$ ,  $\lambda$  ( $MoK\alpha$ ) = 71.073 pm,  $T=100$  K, 87474 Reflexe, 16512 symmetrieunabhängige Reflexe ( $R_{int}=0.0406$ ,  $R_\sigma=0.0317$ ), numerische Absorptionskorrektur ( $\mu=24.24$  cm<sup>−1</sup>, min./max. Transmission = 0.725/0.843, Programm SADABS-2012/1: Bruker, Madison, Wisconsin 2001), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerung (541 Parameter) gegen  $|F^2|$ , SHELX-Programme),<sup>[19]</sup>  $R1=0.0287$ ,  $wR2=0.0608$  für 13744 Reflexe mit  $I>2\sigma(I)$  und  $R1=0.0399$ ,  $wR2=0.0649$  für alle 87474 Reflexe, max./min. Restelektronendichte = 1.66/−1.04 e<sup>−</sup> Å<sup>−3</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung (zu den Kristallstrukturuntersuchungen) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-429425 angefordert werden.

Thermische Analyse: Die Untersuchung des thermischen Verhaltens wurde in einem TGA/SDTA-Gerät (TGA/SDTA851e, Mettler-Toledo GmbH, Schwerzenbach, Schweiz) durchgeführt. Dazu wurden ca. 15 mg  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$  in einen Korundtiegel überführt und im trockenen Stickstoffstrom mit einer Heizrate von 10 K min<sup>−1</sup> bis 1000°C erhitzt. Die charakteristischen Punkte wurden der DTG-Kurve entnommen.

Röntgenpulverdiffraktometrie: Der aus der thermischen Zersetzung erhaltene Rückstand von  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$  wurde auf einem Flächenträger mit dem Pulverdiffraktometer STOE STADIP mit  $CuK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda=154.06$  pm) gemessen. Das erhaltene Reflexmuster wurde mit den simulierten Daten von Pd und von  $K_2SO_4$  verglichen.<sup>[20,21]</sup>

Raman-Spektroskopie: Das Raman-Spektrum von  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$  wurde in einer kleinen Glasampulle für eine Reihe ausgewählter Kristalle aufgenommen (Spektrometer FRA106, Bruker, Karlsruhe). Wichtige Raman-Banden in cm<sup>−1</sup> (exp./ber.): 1408/1420, 1398/1404, 1377/1397, 1241/1256, 1212/1216, 1200, 1181, 1021/1011, 658/667, 610/636, 590/583, 576/578, 544/543, 447, 369, 361 338/345, 270, 260/257, 218, 188, 152/148. Weitere Details unter Abbildung S4 und in Tabelle S9.

IR-Spektroskopie: Aufgrund der Empfindlichkeit von  $K_2[Pd(S_2O_7)_3]$  wurde eine Probe in der Stickstoffatmosphäre einer Handschuhbox auf den Probenträger eines FTIR-Spektrometers (PlatinumATR, Tensor 27, Bruker) aufgetragen und anschließend unverzüglich gemessen. Wichtige IR-Banden in cm<sup>−1</sup> (exp./ber.): 1439/1427, 1397/1419, 1363/1397, 1232/1229, 1211/1216, 1183/1208, 1060, 1015, 971/972, 908/916, 795/773, 756, 730/727, 659/667, 627/636, 575/556. Weitere Details in Abbildung S4 und in Tabelle S9.

Quantenchemische Analyse: Für die Rechnungen wurde das Gaussian09-Programmpaket verwendet.<sup>[22]</sup> Eine vollständige Geometrieoptimierung des  $[Pd(S_2O_7)_3]^{2-}$ -Komplexes erfolgte mithilfe von Dichtefunktionalmethoden (DFT) unter Verwendung eines PBE0-Austauschkorrelationsfunktionals und eines cc-pVTZ-Basisatzes für S und O sowie eines cc-pVTZ-PP-Basisatzes für Pd.<sup>[23]</sup> Zur Berechnung der theoretischen IR- und Raman-Spektren wurde die geometrieoptimierte Struktur genutzt.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung der Metallindustrie im Nord-Westen für die finanzielle Unterstützung. Dr. Marc Schmidtman (Universität Oldenburg) danken wir für die Sammlung der röntgenographischen Daten, Regina Stötzel und Prof. Claudia Wickleder (beide Universität Siegen) für die Messung des Raman-Spektrums. Außerdem danken wir Dr. Wolfgang Herrendorf für die hilfreichen Diskussionen.



**Stichwörter:** Dichtefunktionaltheorie · Disulfate · Kristallstruktur · Schwingungsspektroskopie · Palladium

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8121–8124  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 8253–8256

- [1] M. S. Wickleder, C. Logemann, *New Noble Metal Chemistry, Comprehensive Inorganic Chemistry* (Hrsg.: K. Poeppelmeier, J. Reijndijk), Elsevier, New York, **2013**, S. 491–509.
- [2] A. F. Wright, B. E. F. Fender, N. Bartlett, K. Leary, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 748–749.
- [3] O. Graudejus, A. P. Wilkinson, L. C. Chacon, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2794–2800; R. Fischer, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 445–452; H. Henkel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 359, 160–177; N. Bartlett, J. W. Quail, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3728–3732; R. Hoppe, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 268, 364–371.
- [4] J. A. A. Ketblaar, J. F. van Walssem, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg.* **1938**, 57, 964–966; H. Takazawa, S. Ohba, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1988**, 44, 580–585; B. Schüpp, P. Heines, H. L. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 202–207; P. Heines, H.-L. Keller, M. Armbrüster, U. Schwarz, J. Tse, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 9818–9825.
- [5] H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 239–259; R. V. Panin, N. R. Khasanova, A. M. Abakumov, E. V. Antipov, G. van Tendeloo, W. Schnelle, *J. Solid State Chem.* **2007**, 180, 1566–1574; R. V. Panin, N. R. Khasanova, C. Bougerol, W. Schnelle, G. van Tendeloo, E. V. Antipov, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 1295–1297; M. Reehuis, T. Saha-Dasgupta, D. Orosel, J. Nuss, B. Rahaman, B. Keimer, O. K. Andersen, M. Jansen, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 115118; D. Orosel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1131–1133.
- [6] I. S. Shaplygin, G. L. Aparnikov, V. B. Lazarev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1978**, 23, 488–490.
- [7] S. F. Matar, G. Demazeau, M. H. Möller, R. Pöttgen, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 508, 215–218.
- [8] W. Levason, M. D. Spicer, M. Webster, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 967–971; A. L. Hector, W. Levason, M. Webster, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 343, 90–94.
- [9] T. Dahmen, P. Rittner, S. Boeger-Seidl, R. Gruehn, *J. Alloys Compd.* **1994**, 216, 11–19; Y. Laligant, G. Ferey, A. Le Bail, *Mater. Res. Bull.* **1991**, 26, 269–275; S. A. Gromilov, S. P. Khranenko, I. A. Baidina, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *J. Struct. Chem.* **2008**, 49, 160–164; S. C. Fu, H. Chunli, X. Xiang, M. J. Gao, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9581–9589; L. Jie, T. E. A. Schmitt, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5686–5690; K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Gönne, W. Hoffbauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 2371–2376.
- [10] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 1294–1301; M. S. Wickleder, F. Gerlach, S. Gagelmann, J. Bruns, M. Necke, K. Al-Shamery, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2199–2203; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2242–2246; J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Asian J.* **2014**, 9, 1594–1600; A. Arndt, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4335–4339.
- [11] J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2204–2207; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2247–2250; J. Bruns, O. Niehaus, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 811–814.
- [12] M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1036–1039; M. Pley, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4168–4170; *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4262–4264; M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Naturforsch.* **2006**, 61b, 912–915; M. Pley, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 592–595; M. Pley, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 529–535.
- [13] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 7222–7227; J. Bruns, O. Niehaus, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 1002–1008.
- [14] C. Logemann, T. Klüner, M. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 758–760; C. Logemann, D. Gunzelmann, T. Klüner, J. Senker, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 15495–15503; C. Logemann, J. Witt, D. Gunzelmann, J. Senker, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 2053–2061; C. Logemann, K. Rieß, M. S. Wickleder, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 2912–2920.
- [15] J. Bruns, T. Klüner, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2590–2592; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 2650–2652; J. Bruns, M. Hänsch, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5681–5690.
- [16] D. L. Zhang, C. Wang, F. Mistry, B. Powell, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 76, 83–89; H. Willner, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Can. J. Chem.* **1991**, 69, 391–396; D. L. Zhang, S. J. Rettig, J. Trotter, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2269–2270.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868; J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396; C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 6158–6169.
- [18] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, F. Enke, Stuttgart, **1975**.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [20] J. Häglund, G. Fernández, F. Guillerment, G. Grimvall, M. Körling, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 11685–11691.
- [21] J. A. McGinnety, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, 28, 2845–2852.
- [22] Gaussian09 (Revision B.01), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [23] K. A. Peterson, C. Puzzarini, *Theor. Chem. Acc.* **2005**, 114, 283; D. Figgen, G. Rauhut, M. Dolg, H. Stoll, *Chem. Phys.* **2005**, 311, 227; T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007; D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358.

Eingegangen am 19. Februar 2016  
Online veröffentlicht am 30. Mai 2016