Darstellung und Kristallstruktur von Palladiumoxidchlorid Pd_2OCl_2

Preparation and Crystal Structure of Palladium Oxide Chloride Pd_2OCl_2

Beate Dannecker und Gerhard Thiele*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Z. Naturforsch. **41b**, 1363–1366 (1986); eingegangen am 17. Juli 1986

Palladium Oxide Chloride, Oxide Chloride, Crystal Structure, Palladium

Pd_2OCl_2 was obtained by reaction of $\gamma\text{-PdCl}_2$ and $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in a $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ melt at 450°C . Single crystals were grown from a TiCl_4 flux. The crystal structure of the tetragonal compound ($a = 631.3(2)$ pm, $c = 987.2(2)$ pm, space group $\text{I4}_1/\text{amd}$) is built up from bands of edge shared square planar PdO_2Cl_2 groups connected by common O-atoms to a framework. The relationship between the structures of Pd_2OCl_2 and PdO is discussed.

Einleitung

Bei Untersuchungen der Phasentransformationen des trimorphen Palladium(II)-chlorids [1] und von Palladiumchalkogenidhalogeniden [2] fanden wir, daß die auf den in der Literatur angegebenen Wegen [3] erhaltenen PdCl_2 -Proben zum Teil geringe Mengen einer unbekannten, sauerstoffhaltigen Verbindung enthielten. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle dieser Verbindung erhielten wir bei Umsetzungen von $\gamma\text{-PdCl}_2$ in TiCl_4 -Schmelzen, die die Synthese von Thalliumchloropalladaten zum Ziele hatten [4]. Hierbei wurde die Substanz als Dipalladium(II)-oxidichlorid Pd_2OCl_2 identifiziert. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese, Charakterisierung und die Kristallstruktur dieser bisher unbekannten Verbindung.

Darstellung und Charakterisierung von Pd_2OCl_2

Der einfachste, präparativ übliche Weg zur Herstellung von PdCl_2 ist, wäßrige Lösungen von Palladium(II)-Salzen, meist $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, in Gegenwart von konz. Salzsäure einzudampfen und aus dem Rückstand durch Erhitzen HCl abzuspalten [3]. Hierbei wird zunächst die γ -Form des trimorphen PdCl_2 gebildet [1, 5], deren Aufbau noch unbekannt ist. Durch mehrstündiges Erhitzen auf Temperaturen oberhalb 500°C wird diese Tieftemperaturform in die stabile, bereits 1938 von Wells [6] strukturell untersuchte Hochtemperaturform $\alpha\text{-PdCl}_2$ überführt. Bei höheren Temperaturen ist PdCl_2 flüchtig. Aus

der Gasphase kondensiert die instabile β -Form, die eine hexamere Molekülstruktur $\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}$ [7] aufweist. Bei röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von PdCl_2 stellten wir fest, daß die Proben meist auch geringe Mengen an sauerstoffhaltigen Verbindungen enthielten. Das war insbesondere immer dann der Fall, wenn von $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ausgegangen und beim Eindampfen der H_2PdCl_4 -Lösungen nicht mehrfach konz. HCl zugefügt wurde. Wahrscheinlich werden dann die in Lösung noch vorliegenden Gemischtligandkomplexe beim Erhitzen zunächst in Pd_2OCl_2 , oberhalb 550°C schließlich in PdO überführt. In Übereinstimmung damit steht, daß der Pd_2OCl_2 -Gehalt der PdCl_2 -Proben ansteigt, wenn Pd-Metall in einem wäßrigen $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Gemisch gelöst wird. Die Präparation von analysenreinen Pulverproben ist uns auf diesem Wege jedoch nicht gelungen. Auch die direkte Umsetzung von PdO und PdCl_2 führte nicht zum Ziel, ebensowenig Versuche, bei Reaktionen von PdCl_2 mit HgO durch Absublimieren des flüchtigen HgCl_2 zu Pd_2OCl_2 zu gelangen. Es wurden stets nur Gemische mit PdO und PdCl_2 erhalten. Schließlich setzten wir als reaktive Vorstufen $\gamma\text{-PdCl}_2$ und die in der Literatur [8] als Oxidhydrat „ $\text{PdO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ “ bezeichneten feinkristallinen Hydrolyseprodukte von H_2PdCl_4 ein, die in $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ -Schmelzen bei 450°C umgesetzt wurden. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser erhielten wir rotbraune Pd_2OCl_2 -Präparate, deren Guinierdiagramme zwar fremdlinienfrei waren, die aber um 2–5% zu niedrige Chloridgehalte aufwiesen. Rotbraune Einkristalle in Form von tetragonalen Prismen konnten durch Tempern dieser Pulverproben bei $400\text{--}500^\circ\text{C}$ in Gegenwart von TiCl_4 als Schmelzmittel erhalten werden.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Thiele.

Tab. I. Kristalldaten, Parameter und Angaben zur Kristallstrukturanalyse.

Formel	Pd ₂ OCl ₂
Rel. Formelmasse	299,8
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I ₄ /amd (Nr. 141)
Gitterkonstanten (pm)	<i>a</i> = 631,3(2); <i>c</i> = 987,2(2)
Formeleinheiten	<i>Z</i> = 4
Dichte (g cm ⁻³)	<i>d</i> _{ber} = 5,06; <i>d</i> _{gef} ≥ 4,1 (Schwebemeth.)
Kristallabmessungen	tetragonale Säule, 20×20×15 (μm)
Röntgenstrahlung	Ag-K _α
Absorptionskorrektur	<i>μ</i> = 48,73 cm ⁻¹ ; 0,81 ≤ <i>T</i> ≤ 0,873
Meßbereich	1° ≤ <i>θ</i> ≤ 25°
Unabhängige Daten	200 Reflexe (27 mit <i>I</i> ≤ 1,5σ(<i>I</i>))
Parameter	20
Wichtungsfunktion	<i>W</i> = 2,6/(σ ² (<i>F</i>) + 10 ⁻³ <i>F</i> ²)
Extinktion	<i>F</i> _{kor} = <i>F</i> (1 + 0,00031 <i>F</i> ² /sin <i>θ</i>)
<i>R</i> -Werte	<i>R</i> = 2,78%; <i>R</i> _w = 2,50%
Ortsparameter	Pd8(c): 0 0 0 O 4(a): 0 3/4 1/8 Cl 8(e): 0 1/4 <i>z</i> ; <i>z</i> = 0,1722(2)
Temperaturfaktoren (×10 ⁴)	Pd <i>U</i> ₁₁ = 126(3); <i>U</i> ₂₂ = 111(3); <i>U</i> ₃₃ = 115(3); <i>U</i> ₂₃ = 11(2) O <i>U</i> ₁₁ = 90(2); <i>U</i> ₃₃ = 20(4) Cl <i>U</i> ₁₁ = 55(2); <i>U</i> ₂₂ = 16(1); <i>U</i> ₃₃ = 145(9)

Die Verbindung ist an Luft stabil, wird aber beim Erwärmen mit Wasser zersetzt. Sie ist in Mineralsäuren (HCl, HNO₃) löslich. Beim Erhitzen an der Luft wird oberhalb 550 °C PdO gebildet. Im Ar-Strom beginnt der thermische Abbau bei 530 °C. Er führt zu einem Gemisch aus PdO und Pd. Das IR-Spektrum weist im Bereich der Pd–O- und Pd–Cl-Schwingungen [9] jeweils zwei Banden bei 652 und 590 cm⁻¹ bzw. 335 und 290 cm⁻¹ auf. Im UV/VIS-Remissionsspektrum wurden zwei Banden bei 277 und 302 nm sowie eine breite Bande im Bereich 365–380 nm beobachtet. Die Kristallstruktur wurde unter Verwendung von Diffraktometerdaten mit Hilfe des Programmsystems ShelX 76 [10] ermittelt. Die Kristalldaten, Strukturparameter und Angaben zur Strukturanalyse sind in Tab. I zusammengestellt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Der Schkalzeichnung [11] einer tetragonalen Elementarzelle in der Abb. 1 ist zu entnehmen, daß in der Kristallstruktur planare, transkonfigurierte PdO₂Cl₂-Baugruppen über gemeinsame Kanten zu planaren Bändern verknüpft sind. Die quadratisch planare Umgebung ist charakteristisch für das Kation Pd(II) mit d⁸-Elektronenkonfiguration. Die Pd–O- und Pd–Cl-Abstände (s. Tab. II) in den

Abb. 1. Tetragonale Elementarzelle von Pd₂OCl₂.

PdO₂Cl₂-Einheiten stimmen mit den bei PdO [12] und bei α-PdCl₂ [6] gefundenen Werten überein.

Ketten aus kantenverknüpften, planaren PdX₄-Einheiten wurden in den Strukturen zahlreicher Palladium(II)-Verbindungen gefunden [1]. Die 1/2[PdO₂Cl₂]-Bänder, denen die Symmetrie pm am zuzuordnen ist [13], verlaufen parallel zur *a*- bzw. *b*-Richtung der Zelle. Die Translationen umfassen wegen der *trans*-Anordnung der beiden Liganden jeweils zwei planare Einheiten. Vier dieser Bänder bestimmen die *c*-Translation der tetragonalen Zelle, der 4₁-Schraubenachse entsprechend um jeweils 90° gegeneinander versetzt. Damit entspricht die Anordnung der eindimensionalen Baugruppen dem Motiv einer tetragonalen, innenzentrierten Stabpackung [14].

Tab. II. Abstände (pm) und Winkel (°) in der Kristallstruktur von Pd₂OCl₂. Standardabweichungen in Klammern.

Innerhalb der PdO ₂ Cl ₂ -Baugruppen			
Pd–O	200,3(1)	Cl–Pd–O	94,86(2)
Pd–Cl	232,0(1)		85,14(2)
Cl–O	293,4(1); 319,1(1)		
Innerhalb der 1/2[PdO ₂ Cl ₂]-Bänder			
Pd–Pd	315,7(1)	Pd–O–Pd	103,96(2)
		Pd–Cl–Pd	63,97(1)
Zwischen den Bändern			
Pd–Pd	332,8(1)	Pd–O–Pd	112,29(1)
Cl–Cl	351,1(1)

Abb. 2. Topologische Beziehungen zwischen den Kristallstrukturen von PdO und Pd₂OCl₂.

Die Ketten sind über die O-Atome derart zu einem lockeren Raumnetz verknüpft, daß ähnlich wie bei PdO tetraedrische Pd₄O-Gruppen gebildet werden. Auch die Topologie der hochsymmetrischen Anordnung zeigt eine enge Verwandtschaft zum Aufbau von PdO. In dem Oxid bilden die O-Atome eine kubisch primitive Anordnung. Die Pd-Atome besetzen ein Drittel der Flächen der O-Würfel in der Weise, daß ein Gerüst aus sich kreuzenden, planaren Bändern von kantenverknüpften PdO₄-Gruppen gebildet wird und die O-Atome eine tetraedrische Umgebung erhalten (s. Abb. 2). Zum Aufbau von Pd₂OCl₂ gelangt man, indem die Hälfte der Pd- und ein Viertel der Nichtmetallpositionen unbesetzt bleiben. Gruppentheoretisch kann die Zelle des Oxidchlorids aus einer PdO-Anordnung mit verdoppelten Translationen hergeleitet werden nach dem Schema:

Von den jeweils 16 Pd- und O-Positionen der PdO-Anordnung bleiben acht Metall- und vier Nichtmetallpositionen unbesetzt, der Formulierung $[\text{Pd}_8\text{V}_8][\text{Pd}][\text{O}_4\text{V}_4\text{Cl}_8]\text{O}$ (V = Leerstelle) entsprechend (s. Abb. 2).

Experimentelle Angaben

Zur Darstellung von Pd₂OCl₂ wurde von H₂PdCl₄-Lösungen ausgegangen, die durch Erhitzen von Pd-Metall in kochender, konzentrierter Salzsäure und

Einleiten von Cl₂ erhalten wurden. Eine Hälfte dieser Lösung wurde durch Eindampfen und mehrstündiges Erhitzen des Rückstandes auf 200 °C in γ-PdCl₂ überführt, die andere in der Kälte mit NaOH versetzt, bis ein pH-Wert von 12–13 erreicht war. Aus der zunächst gelben Lösung schied sich ein brauner Niederschlag des Oxidhydrats „PdO · nH₂O“ [8] ab. Erst nach mehreren Stunden war die Fällung abgeschlossen und die überstehende Lösung nahezu farblos. Der Niederschlag wurde mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen und anschließend bei 200 °C getrocknet. Die feinkristallinen Proben von γ-PdCl₂ und „PdO · nH₂O“ wurden mit der 2–3-fachen Menge NaNO₃/KNO₃ verrieben und die Mischung langsam auf 450 °C erhitzt. Die Schmelze wurde ca. 50 h bei dieser Temperatur belassen und nach dem Abkühlen mehrfach mit kaltem Wasser behandelt. Nach dem Trocknen des Rückstandes bei 200 °C wurden rotbraune Proben erhalten, deren Röntgen-Pulverdiagramm nur die Reflexe von Pd₂OCl₂ aufwiesen.

Zur Analyse wurde die Verbindung im H₂-Strom auf 500 °C erhitzt und das gebildete HCl-Gas in NaOH aufgefangen. Der Pd-Gehalt wurde durch Auswiegen des Metalls, der Cl-Gehalt durch argentometrische Titration ermittelt. Hierbei wurden stets etwas zu hohe Pd- (gef. ca. 73%; ber. 71,0%) und etwas zu geringe Cl-Gehalte (gef. ca. 20%; ber. 23,7%) gefunden, wahrscheinlich weil die Pulverproben noch geringe Mengen des röntgenamorphen Oxidhydrates enthielten. Die Auswertung des Pulverdiagrammes (Pulverdiffraktometer Stoe Stadi 2/PL, Cu–K_α-Strahlung) zeigte das Vorliegen einer tetragonal innenzentrierten Zelle und die Auslöschungen der Raumgruppe I4₁/amd.

10d-Werte des Pulverdiagramms in pm (*hkl*; rel. Intensität): 531,8 (101; 100), 331,0 (112; 3,8), 315,7 (200; 9,2), 291,8 (103; 3,5), 271,4 (211; 40,3), 265,9 (202; 89,2), 246,8 (004; 6,0), 223,2 (220; 45,5), 214,3 (213; 44,9), 205,8 (301; 7,1), 188,4 (105; 11,8).

Zur Herstellung von Einkristallen wurden ca. 100 mg der Pd₂OCl₂-Pulverproben mit ca. 250 mg TiCl₃ verrieben und die Mischung in einer Quarzampulle 2–3 Wochen bei 450 °C getempert. Das Reaktionsprodukt enthielt neben TiCl₃ und Ti₃PdCl₅ [4] braunrote, tetragonale Prismen von Pd₂OCl₂ mit bis zu 0,2 mm Kantenlänge, die unter dem Mikroskop abgetrennt werden konnten.

Zur Strukturanalyse wurde ein Kristall mit annähernd gleichen Kantenlängen von 20 μm verwendet. Am Einkristalldiffraktometer CAD4 (Fa. Enraf-Nonius) wurden die Reflexintensitäten einer halben Reflexionskugel unter Verwendung von Ag–K_α-Strahlung im Bereich 1° ≤ θ ≤ 25° gemessen. Nach den PLG-Korrekturen, einer Absorptionskorrektur

(Flächenmethode) und Mittelung der symmetrie-äquivalenten Reflexe wurde ein Satz von 200 unabhängigen Daten erzeugt. Das Modell der Struktur wurde mit Pattersonmethoden entwickelt und die Parameter konnten nach Einführung von anisotropen Temperaturfaktoren, einer Wichtungsfunktion und Berücksichtigung der Extinktion bis zu einem *R*-Wert von 2,78% verfeinert werden. Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem ShelX 76 [10] am Univac-1100/82-Rechner des Rechenzentrums der Universität Freiburg durchgeführt. Die Streufaktoren für Pd, O und Cl wurden den Internationalen Tabellen entnommen. Die Kristalldaten, Parameter und einige Angaben zur Strukturanalyse sind in der Tab. I zusammengestellt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52097, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Zur Zeichnung der Struktur wurde das Zeichenprogramm SCHAKAL [11] verwendet.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten mit Sachmitteln.

-
- [1] G. Thiele und K. Brodersen, Fortschr. Chem. Forsch. **10**, 631 (1968).
[2] G. Thiele, M. Köhler-Degner, K. Wittmann und G. Zoubek, Angew. Chem. **90**, 897 (1978).
[3] Gmelins Handbuch d. anorg. Chem., 8. Aufl., Bd. 65, S. 272–273 und dort zit. Lit.
[4] B. Dannecker und G. Thiele, in Vorbereitung.
[5] J. R. Soulen und W. H. Chappel, J. Phys. Chem. **69**, 3669 (1965); Y. L. Ivashentsev und R. I. Timonova, Russ. J. Inorg. Chem. **12**, 308 (1967).
[6] A. F. Wells, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. **A 100**, 189 (1938).
[7] H. Schäfer, U. Wiese, K. Rinke und K. Brendel, Angew. Chem. **79**, 244 (1967).
[8] C. Furlani, G. Mattogno und V. Sessa, J. Less-Common Met. **102**, 89 (1984) und dort zit. Lit.
[9] D. M. Adams, J. Chatt, J. Gerratt und A. D. Westland, J. Chem. Soc. **1964**, 734.
[10] G. Sheldrick, ShelX 76, Programs for X-ray Structure Analysis, Univ. Cambridge 1976.
[11] E. Keller, Programm Schakal zur Zeichnung von Kristallstrukturen, Freiburg 1986.
[12] J. Waser, H. A. Levy und S. W. Paterson, Acta Crystallogr. **6**, 661 (1953).
[13] A. V. Shubnikov und V. A. Kopsik, Symmetry in Science and Art, Plenum Press, New York und London 1974, S. 98.
[14] M. O'Keefe und S. Anderson, Acta Crystallogr. **A 33**, 914 (1977).