

Gerhard Thiele, Klaus Brodersen, Erwin Kruse und Bernd Holle

## Die Kristallstruktur des $\beta$ -Palladium(II)-jodids

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 28. Februar 1968)

Es wird über die Darstellung der drei Modifikationen von  $\text{PdJ}_2$  berichtet.  $\beta$ - $\text{PdJ}_2$  kristallisiert monoklin ( $a = 6.69$ ;  $b = 8.60$ ;  $c = 6.87 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 103.5^\circ$ ) in der Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c-C}_{2\text{h}}^5$ . In einer verzerrten kubisch dichtesten Packung der Jodatome sind alle Zwischenschichten zur Hälfte besetzt. Ebene  $\text{Pd}_2\text{J}_6$ -Einheiten sind zu gewellten Schichten verknüpft; die Bindung zwischen den Schichten wird durch zwei Jodatome bewirkt, die die Koordination des Pd zu einem gestreckten Oktaeder ergänzen.

Neue Untersuchungen an den Halogeniden des Palladiums haben das Vorliegen von Polymorphieerscheinungen beim  $\text{PdCl}_2$ <sup>1-3)</sup>,  $\text{PdBr}_2$ <sup>4)</sup> und  $\text{PdJ}_2$ <sup>5,6)</sup> ergeben. Eine Strukturbestimmung erschien bei diesen Verbindungen sinnvoll, da am strukturellen Aufbau einiger Modifikationen, ähnlich wie beim  $\text{PtCl}_2$ <sup>7)</sup>, Metallcluster beteiligt sein könnten. Das Auffinden von  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$ -Gruppen sowohl in der Struktur des festen kristallinen  $\text{PtCl}_2$ <sup>7)</sup> als auch in der Gasphase beim Verdampfen der Verbindung im Hochvakuum<sup>3)</sup> führte zu neuen Überlegungen über die Natur der Bindung innerhalb dieser Metallcluster.

### I. Darstellung und Eigenschaften

In einer früheren Arbeit<sup>6)</sup> wurden bereits die Darstellungsmethoden für die drei Modifikationen von  $\text{PdJ}_2$  erwähnt. Zur Herstellung der bei  $20^\circ$  stabilen  $\beta$ -Modifikation fanden wir verschiedene Methoden:

a) Die Umsetzung von Palladiummetall mit Jod im geschlossenen System bei  $500^\circ$  liefert Kristalle von  $\beta$ - $\text{PdJ}_2$ .

b) Palladiumpulver setzt sich bei  $140^\circ$  mit einer wäßrigen  $\text{J}_2/\text{KJ}$ -Lösung vollständig um unter Bildung eines feinkristallinen  $\beta$ - $\text{PdJ}_2$ -Pulvers.

1) G. Thiele, Dissertat., Techn. Hochschule Aachen 1964.

2) J. R. Soulen und W. H. Chappel, J. physic. Chem. 69, 3669 (1965).

3) H. Schäfer, K. Wiese, K. Rinke und K. Brendel, Angew. Chem. 79, 244 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 253 (1967).

4) Eigene unveröffentlichte Ergebnisse.

5) E. Kruse, Dissertat., Univ. Erlangen 1967.

6) G. Thiele, K. Brodersen, E. Kruse und B. Holle, Naturwissenschaften 54, 615 (1967).

7) K. Brodersen, G. Thiele und H. G. v. Schnering, Z. anorg. allg. Chem. 337, 120 (1964).

c) Das nach einem älteren Verfahren<sup>8)</sup> durch Fällung von  $\text{Pd}^{2+}$  mit  $\text{J}^-$  erhaltene Produkt ist nahezu röntgenamorph; es sind nur wenige verwaschene Linien von  $\gamma\text{-PdJ}_2$  auf dem Pulverdiagramm zu erkennen. Durch Erhitzen im Druckrohr mit wäbr. HJ-Lösung auf  $200\text{--}300^\circ$  kann ein Teil des Fällungsproduktes in  $\beta\text{-PdJ}_2$  umgewandelt werden. Ein anderer Teil geht in Lösung und liefert beim Abdampfen des Lösungsmittels kristallines  $\gamma\text{-PdJ}_2$ . Die Löslichkeit von  $\text{PdJ}_2$  in konz. HJ-Lösung (ca. 67%) ist bei diesen Bedingungen beträchtlich (ungefähr 13.9 g/l).

Im Temperaturgefälle  $500/480^\circ$  kann  $\beta\text{-PdJ}_2$  bei Anwesenheit von geringen Jodmengen transportiert werden, in der  $480^\circ$ -Zone entstehen Kristalle der Verbindung.  $\beta\text{-PdJ}_2$  wandelt sich bei  $560^\circ$  reversibel in die bei  $20^\circ$  nur metastabile  $\alpha$ -Modifikation um; hierauf ist bei der Darstellung zu achten. Die  $d$ -Werte der Modifikationen von  $\text{PdJ}_2$ , ermittelt aus Guinier-Aufnahmen (asymm. Filmlage, Cu- $K_\alpha$ -Strahlung, Standard Palladiummetall,  $a_0 = 3.8898 \text{ \AA}$ ), sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die relativen Intensitäten sind in Klammern beigefügt.

Tab. 1.  $d$ -Werte der  $\text{PdJ}_2$ -Modifikationen

$\alpha\text{-PdJ}_2$ :	5.19 (sst)	4.03 (m)	3.46 (sst)	3.35 (s)	3.33 (m)	3.08 (sst)	2.56 (m)	2.40 (sst)	2.19 (st)
	2.13 (m)	2.08 (m)	1.90 (st)	1.87 (s)	1.83 (ss)	1.79 (m)	1.72 (st)	1.71 (st)	1.66 (st)
	1.56 (s)	1.53 (s)	1.44 (s)	1.42 (s)	1.36 (s)	1.27 (m)			
$\beta\text{-PdJ}_2$ :	5.34 (st)	5.23 (st)	3.77 (m)	3.59 (st)	3.36 (st)	3.25 (m)	3.12 (ss)	3.10 (m)	3.05 (m)
	3.02 (sst)	2.67 (st)	2.63 (st)	2.60 (s)	2.57 (s)	2.37 (s)	2.30 (m)	2.15 (st)	2.10 (st)
	2.05 (st)	2.03 (s)	2.02 (st)	2.00 (m)	1.97 (st)	1.96 (m)	1.93 (m)	1.89 (s)	1.86 (m)
	1.76 (m)	1.73 (m)	1.69 (m)	1.68 (m)	1.66 (s)	1.65 (m)	1.63 (ss)	1.62 (m)	
$\gamma\text{-PdJ}_2$ :	6.67 (st)	4.04 (st)	3.49 (sst)	3.34 (m)	3.30 (s)	3.01 (m)	2.73 (m)	2.69 (sst)	2.15 (m)
	2.10 (st)	2.08 (s)	1.94 (m)	1.90 (st)	1.82 (ss)	1.71 (s)	1.70 (s)	1.66 (m)	1.64 (s)

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

Die Einkristalle von  $\beta\text{-PdJ}_2$  bilden schwarze, in Durchlicht dunkelrote Nadeln oder Plättchen ohne Längsstreifung, die teilweise unter einem Winkel von  $103^\circ$  verwachsen sind.

Die magnetischen Messungen am  $\beta\text{-PdJ}_2$  nach der Gouyschen Methode ergaben im Temperaturbereich von  $90\text{--}300^\circ\text{K}$  einen nahezu konstanten Wert von  $\chi_{\text{Mol}} = -60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ . Nach der diamagnetischen Korrektur (mit den Inkrementen  $\text{Pd}^{2+} = -25 \cdot 10^{-6}$  und  $\text{J}^- = -52 \cdot 10^{-6}$ )<sup>9)</sup> ergab sich  $\chi_{\text{Mol}}^{\text{kor}} = +69 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$ .

Dieser Meßwert entspricht dem Ergebnis von magnetischen Messungen an anderen Palladium(II)-halogeniden<sup>10,11)</sup>.

Im diffusen Reflexionsspektrum (Weißstandard MgO) von  $\beta\text{-PdJ}_2$  wird eine breite, wenig charakteristische Bande bei  $15500/\text{cm}$  ( $645 \text{ nm}$ ) beobachtet, sie sollte dem Triplett-Übergang  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \rightarrow d_{x^2-y^2}$  zuzuordnen sein<sup>12)</sup>.

<sup>8)</sup> F. Gramp, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 1723 (1874).

<sup>9)</sup> P. W. Selwood, Magnetochemistry, Interscience Publ., New York 1956.

<sup>10)</sup> K. Brodersen, G. Thiele und H. Gaedcke, Z. anorg. allg. Chem. 348, 162 (1966).

<sup>11)</sup> B. Cabrera und H. Fahlenbach, Ann. Physik 21, 832 (1935).

<sup>12)</sup> C. K. Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford 1962.

## II. Strukturbestimmung

### 1. Elementarzelle und Raumgruppe

Die Elementarzellenabmessungen und die Raumgruppe von  $\beta$ -PdJ<sub>2</sub> wurden mit Hilfe von *Weissenberg*-, Präzessions- und *Guinier*-Aufnahmen bestimmt. Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle ergaben sich nach einer Fehlerrechnung zu

$$a = 6.69 \pm 0.01, \quad b = 8.60 \pm 0.02, \quad c = 6.87 \pm 0.01 \text{ (in \AA)}, \quad \beta = 103.5 \pm 0.3^\circ$$

Die für einen Elementarzelleninhalt von 4 Formeleinheiten berechnete Dichte von 6.22 g·cm<sup>-3</sup> stimmt befriedigend mit der an einem Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation bestimmten pyknometrischen Dichte von 6.06 g·cm<sup>-3</sup> überein.

Die systematischen Auslöschungen (h0l nur mit  $l = 2n$  und 0k0 nur mit  $k = 2n$  vorhanden) führten zusammen mit der *Laue*-Symmetrie C<sub>2h</sub> zu der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c-C<sub>2h</sub><sup>5</sup>.

### 2. Parameterbestimmung

Zur Bestimmung der Parameter wurden *Weissenberg*-Aufnahmen der Reflexe (hk0), (hk1) und (hk2) sowie Präzessions-Aufnahmen der Reflexe (0kl) und (h0l) herangezogen.

Die numerischen Berechnungen wurden mit der Datenverarbeitungsanlage ZUSE Z 23 der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Den Herren des Mathematischen Instituts danken wir für die Überlassung von Rechenzeiten, ebenso Herrn Prof. *H. G. v. Schnering*, Münster, von dem ein Teil der verwendeten Algol-Programme stammt.

Bei den Berechnungen wurden die Streuwerte für Pd<sup>2+</sup> und J<sup>-</sup> eingesetzt<sup>13)</sup>.

Die Näherungsparameter konnten direkt den *Patterson*-Synthesen aller drei Projektionen entnommen werden. Von vier in Frage kommenden Modellen ließ sich nur eines verfeinern. Eine Verfeinerung mit Hilfe von Differential-<sup>14)</sup> und *Fourier*-Synthesen führte zu den in Tab. 2 angegebenen Parametern.

Tab. 2.  $\beta$ -PdJ<sub>2</sub>: Parameter für die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c

Atom	Punktlage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Pd	4 (e)	0.236	0.628	-0.003
J <sub>I</sub>	4 (e)	0.017	0.085	0.269
J <sub>II</sub>	4 (e)	0.540	0.332	0.263

Mit diesen Parametern ergaben sich die in Tab. 3 angegebenen Zuverlässigkeitswerte *R*.

Tab. 3. Zuverlässigkeitswerte *R* für  $\beta$ -PdJ<sub>2</sub>

Zone	Zahl der Reflexe	davon beob.	<i>R</i> -Wert
hk0	128	118	0.12
hk1	141	106	0.17
hk2	134	115	0.175
0kl	82	43	0.13
h0l	60	38	0.15

<sup>13)</sup> *K. Sagel*, Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

<sup>14)</sup> Zur Ausführung vgl. *H. G. v. Schnering*, *Z. anorg. allg. Chem.* **330**, 170 (1964).

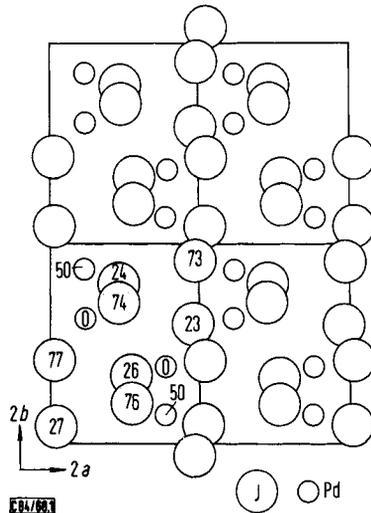
Ein Vergleich der berechneten und gefundenen Strukturformfaktoren zeigt gute Übereinstimmung. Auf die Veröffentlichung einer Tabelle soll an dieser Stelle verzichtet werden, Interessenten wird sie von den Autoren gern überlassen.

### 3. Strukturdiskussion

Eine Projektion der Atomschwerpunkte längs [001] ist in Abbild. 1 wiedergegeben. Ähnlich wie bei anderen Palladium(II)-halogeniden ist das Pd im  $\beta$ -PdJ<sub>2</sub> nahezu quadratisch von vier Jodatomen umgeben.

Die Verknüpfung der PdX<sub>4</sub>-Einheiten über jeweils zwei gemeinsame Kanten führt zu den Kettenstrukturen von  $\alpha$ -PdCl<sub>2</sub><sup>15)</sup> und  $\alpha$ -PdJ<sub>2</sub><sup>6)</sup> mit den Baugruppen  $1_{\infty}^1$  [PdX<sub>4/2</sub>]. Beim  $\alpha$ -PdBr<sub>2</sub><sup>10)</sup> bleibt dieser Aufbau grundsätzlich erhalten, die Ketten sind jedoch nicht mehr eben sondern gewinkelt.

In der Struktur von  $\beta$ -PdJ<sub>2</sub> sind zwei PdJ<sub>4</sub>-Einheiten über eine gemeinsame Kante zu einer ebenen Pd<sub>2</sub>J<sub>6</sub>-Baugruppe verbunden. Vier Jodatome stellen die Verknüpfung zu vier benachbarten Pd<sub>2</sub>J<sub>6</sub>-Gruppen her. Die Ebenen dieser Gruppen stehen nahezu senkrecht zueinander, es entstehen deshalb parallel zur (100)-Ebene verlaufende Schichten aus gewellten Pd<sub>6</sub>J<sub>6</sub>-Zwölffringen.



Abbild. 1. Struktur von  $\beta$ -PdJ<sub>2</sub>; Projektion längs [001]. Die Zahlen geben den z-Parameter an

Die Koordination des Pd wird durch weitere Jodatome, zur Hälfte aus benachbarten Schichten, zu einem gestreckten Oktaeder ergänzt (Pd-J-Abstände 3.29 und 3.49 Å). Daß diese Bindungen zwischen den Schichten trotz der großen Abstände noch wirksam sind, zeigt die fehlende Spaltbarkeit parallel zur (100)-Ebene. In Einklang zu dem strukturellen Aufbau werden als bevorzugte Wachstumsrichtungen [001] und [010] beobachtet.

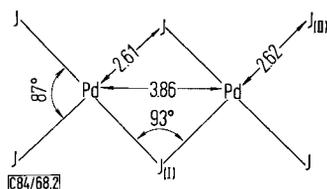
Parallel zur (100)-Ebene liegen Schichten von annähernd kubisch dichtest gepackten Jodatomen; jede Zwischenschicht ist mit Pd-Atomen besetzt. Während bei den im

<sup>15)</sup> A. F. Wells, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **100**, 189 (1938).

$\text{CdCl}_2$ -Typ kristallisierenden Halogeniden, z. B.  $\text{NiJ}_2$ , nur zwischen jede zweite Schicht Metallatome eingelagert sind und so der Charakter eines typischen Schichtengitters entsteht, ist beim  $\beta$ - $\text{PdJ}_2$  eine doppelt so dichte Aufeinanderfolge nur halbbesetzter Schichten zu beobachten. Die Verteilung der Pd-Atome innerhalb einer Schicht läßt gewinkelte Ketten (Pd-Pd-Abstand 4.02 Å) parallel zur [001]-Achse entstehen.

Im Vergleich zur Struktur von  $\alpha$ - $\text{PdJ}_2$  erlaubt die  $\beta$ - $\text{PdJ}_2$ -Struktur eine wesentlich bessere Raumerfüllung; ein Vergleich der Dichten ( $\alpha$ - $\text{PdJ}_2$   $5.89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $\beta$ - $\text{PdJ}_2$   $6.22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) läßt das erkennen.

Besonders interessant ist das Auftreten der ebenen Baugruppe  $[\text{Pd}_2\text{J}_2\text{J}_{4/2}]$  (s. Abbild. 2); in letzter Zeit wurde diese Gruppierung mit Halogenbrücken in neutralen und anionischen Komplexen von  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$  aufgefunden und näher untersucht<sup>16-18)</sup>.



Abbild. 2. Atomanordnungen innerhalb der Baugruppe  $\text{Pd}_2\text{J}_6$

Die wichtigsten atomaren Abstände und Bindungswinkel in der Struktur von  $\beta$ - $\text{PdJ}_2$  können der Tab. 4 entnommen werden. Eine Abschätzung nach *Lipson* und *Cochran*<sup>19)</sup> läßt bei den Atomabständen einen Fehler von  $\pm 0.02 \text{ Å}$  erwarten.

Tab. 4. Interatomare Abstände in der Struktur von  $\beta$ - $\text{PdJ}_2$

Atome	Abstand Å	
Pd-Pd	3.86	$\text{Pd}_2$ -Paar
Pd-Pd	4.02	kürzester Abstand innerhalb einer längs [001] verlaufenden Kette
Pd-J <sub>I</sub>	2.61	innerhalb der $\text{Pd}_2\text{J}_6$ -Einheiten
Pd-J <sub>II</sub>	2.62	
Pd-J <sub>I</sub>	3.29	Ergänzung der Koordinationsoktaeder
Pd-J <sub>II</sub>	3.49	
J-J	3.55	
	3.72	
	3.83	
	3.94	

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für großzügige Unterstützung zu Dank verpflichtet.

<sup>16)</sup> D. M. Adams und P. J. Lock, J. chem. Soc. [London] A 1967, 620.

<sup>17)</sup> C. M. Harris, S. E. Livingstone und N. C. Stephenson, J. chem. Soc. [London] 1958, 3697.

<sup>18)</sup> D. M. Adams, P. J. Chandler und R. G. Churchill, J. chem. Soc. [London] A 1967, 1272.

<sup>19)</sup> H. Lipson und W. Cochran, The Determination of Crystal Structures, Bell and Sons Ltd., London 1957.