



ELSEVIER

Journal of Alloys and Compounds 216 (1994) 11–19

Journal of
ALLOYS
AND COMPOUNDS

Beiträge zum thermischen Verhalten von Sulfaten

XIV. Zum thermischen Verhalten von $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{PdSO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ sowie zur Struktur von M- PdSO_4

Thomas Dahmen, Pia Rittner, Silke Böger-Seidl, Reginald Gruehn*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen, Deutschland

Eingegangen am 16. Februar 1994

Abstract

Crystals of two modifications of PdSO_4 (both red-brown, edge length up to 0.2 mm) could be prepared by treatment of Pd powder with an excess of nitrating acid at $T \approx 200\text{--}240^\circ\text{C}$. The low temperature modification (N- PdSO_4) which crystallizes with monoclinic symmetry is stable up to $T \approx 520^\circ\text{C}$ (from X-ray powder data and an electron microscopy investigation: $a = 9.881(1) \text{ \AA}$, $b = 9.888(1) \text{ \AA}$, $c = 12.382(2) \text{ \AA}$, $\beta = 92.81(1)^\circ$, $Z = 16$, space group Pc or $P2/c$).

According to single crystal data, the probably metastable modification (M- PdSO_4) crystallizes with monoclinic symmetry (space group $C2/c$) and lattice constants $a = 7.8447(8) \text{ \AA}$; $b = 5.1793(3) \text{ \AA}$, $c = 7.9092(6) \text{ \AA}$, $\beta = 95.606(7)^\circ$ and $Z = 4$ ($R_1 = 0.019$ for 31 free parameters and $827 F_o$ with $F_o > 4\sigma(F_o)$). The structure consists of tetrahedral SO_4 groups. Four O atoms belonging to four different SO_4 tetrahedra coordinate the Pd atoms in a plane.

Applying the high temperature Guinier technique and using differential thermal analysis (DTA)–thermogravimetry (TG) equipment, the thermal behaviour of $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposition products ($\text{PdSO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$, PdSO_4) was investigated. The thermodynamic data of PdSO_4 ($\Delta_F H_{298}^\circ = -160.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ and $S_{298}^\circ = 23.3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) could be determined by measurement of the pressure with respect to the temperature.

Zusammenfassung

Bis zu 0,2 mm große, rotbraune Kristalle von PdSO_4 wurden durch Umsetzung von Pd-Pulver mit überschüssiger Nitriersäure ($T \approx 200\text{--}240^\circ\text{C}$) erhalten. Unter den gewählten Bedingungen entstehen zwei monokline Modifikationen, von denen N- PdSO_4 (Pulverdaten und elektronenmikroskopische Untersuchung: $a = 9,881(1) \text{ \AA}$; $b = 9,888(1) \text{ \AA}$; $c = 12,382(2) \text{ \AA}$; $\beta = 92,81(1)^\circ$; $Z = 16$; Raumgruppe Pc oder $P2/c$) bis $T \approx 520^\circ\text{C}$ beständig ist.

Eine weitere, wahrscheinlich metastabile, Modifikation (M- PdSO_4) kristallisiert nach der Einkristalluntersuchung in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten; $a = 7,8447(8) \text{ \AA}$; $b = 5,1793(3) \text{ \AA}$; $c = 7,9092(2) \text{ \AA}$; $\beta = 95,606(7)^\circ$ und $Z = 4$ ($R_1 = 0,019$; $827 F_o$ mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für 31 freie Parameter). Die Struktur ist aufgebaut aus tetraedrischen SO_4 -Einheiten. Die Pd-Atome sind von vier O-Atomen verschiedener SO_4 -Gruppen planar koordiniert.

Über die Untersuchung (Heizguinieraufnahmen; DTA–TG) des thermischen Verhaltens von $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und seinen Abbauprodukten ($\text{PdSO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$; PdSO_4) wird berichtet. Die thermodynamischen Daten von N- PdSO_4 ($\Delta_B H_{298}^\circ = -160,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ und $S_{298}^\circ = 23,3 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) wurden durch Messung der Zersetzungsdrücke mit einem Membrannullmanometer bestimmt.

Keywords: Palladium compounds; Crystal structure; X-Ray powder pattern; Thermodynamics; Electron microscopy investigations

1. Einleitung

Chemische Transportreaktionen [1] erwiesen sich in vielen Fällen als besonders geeignet, um thermisch

wenig belastbare Verbindungen, wie die Sulfate zwei- und dreiwertiger Metalle, in gut kristallisierter Form zu erhalten [2–4]. Daher sahen wir es als reizvoll an, unsere bisherigen Untersuchungen an Sulfaten mit $\text{M}^{2+} \equiv \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg}$ und Pb [5,6], $\text{M}^{3+} \equiv \text{Al, Cr, Fe}$ [7–10] sowie In [11] und Ga [12]

*Corresponding author.

auch auf die thermisch weniger stabilen Verbindungen der Platinmetalle auszudehnen. Aussichtsreich erscheinen Transportexperimente mit PdSO_4 , das bis $T \approx 650$ °C (Zerfall in die binären Komponenten) beständig sein soll [13]. Wie eine Sichtung der Literatur ergab, sind die bislang im System $\text{PdO}/\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ beobachteten Verbindungen (" $\text{PdSO}_4 \cdot 7\text{PdO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ " [14], $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}_5\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie eine Modifikation von PdSO_4 [15]) nur ungenügend charakterisiert. Angaben zu thermodynamischen Daten, die Modellrechnungen für den chemischen Transport des wasserfreien PdSO_4 hätten ermöglichen können, fehlten ebenfalls in der Literatur.

Als Grundlage und Ausgangspunkt für die einer späteren Arbeit [16] vorbehaltenen Transportexperimente wurden zunächst die in Betracht kommenden Bodenkörper und ihr thermisches Verhalten untersucht [17].

2. Experimentelle Arbeitsweise

2.1. Synthese von $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Wasserfreies PdSO_4 ist wie die meisten Sulfate besonders in fein gepulvertem Zustand hygroskopisch. Durch Wasseraufnahme, welche an der Luft innerhalb weniger Tage quantitativ erfolgt, erhielt man aus wasserfreiem rotbraunem PdSO_4 ein grünlich-braunes Pulver. Die Massenzunahme entspricht dem Produkt $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Synthese von $\text{PdSO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$

Eine bislang nicht beschriebene wasserärmere Phase $\text{PdSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, deren genaue Zusammensetzung noch unsicher ist ($x \approx 0,75$), entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5–8 h bei $T \approx 120$ °C). Vom Dihydrat unterscheidet sich die Verbindung nicht farblich, jedoch röntgenographisch durch das linienreichere Pulverdiagramm.

2.3. Synthese von N- PdSO_4

Wasserfreies PdSO_4 ist bereits lange bekannt. Wie bei [18] angegeben, erfolgte die Präparation durch Abrauchen von ca. 0,5 g Pd-Pulver (Johnson–Matthey, Reinhert 99,9%) in einem Pt-Tiegel mit einem Überschuss (30–40 ml) an Nitriersäure ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:2$) auf dem Sandbad. Nach Abklingen der ersten stürmischen Reaktion wurde der Überschuss an H_2SO_4 (innerhalb von 1–2 Tagen) bei gleichbleibender Temperatur (T_{max}) entfernt. Dabei beeinflusst die im Bereich von 200–240 °C gewählte Temperatur T_{max} die Art des Produktes.

Mit $T_{\text{max}} \approx 200$ °C erhielten wir Gemenge beider Modifikationen von PdSO_4 (röntgenographische Untersuchungen in Abschnitt 4). Hierbei überwiegt die als N- PdSO_4 bezeichnete Form (Abschnitt 7) meistens deutlich; mit $T_{\text{max}} \approx 240$ °C entsteht sie phasenrein.

Beide Modifikationen waren gut kristallisiert (braune, in der Durchsicht rotbraune Kristalle, Kantenlänge bis ca. 0,2 mm; bei der N-Form charakteristisch verwachsen; vgl. Abb. 1).

2.4. Synthese von M- PdSO_4

Mit $T_{\text{max}} < 200$ °C ließ sich der Anteil der M-Form erhöhen, es lag aber noch N- PdSO_4 in vergleichbaren Mengen vor (Pulveraufnahmen).

Pulverförmige Proben mit überwiegendem Anteil an M- PdSO_4 erhielten wir durch Entwässern von $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (nach schnellem Aufheizen (ungefähr 20 °C min^{-1}) 5–8 h bei $T = 180$ °C).

2.5. Identifizierung

Die Charakterisierung der Substanzen erfolgte über Pulveraufnahmen nach der Guinier-Methode ($\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung; $\lambda = 1,54056$ Å; Tief-Quarz als interner Standard). Zur Ergänzung wurden Beugungsdiagramme mit Pulverdiffraktometern der Fa. Huber (N- PdSO_4 : Typ G644 Kapillartechnik; $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{PdSO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$ und M- PdSO_4 : Typ G645 Flächenpräparat im dynamischen Hochvakuum; $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung und Ge-Monochromator) mit Tief-Quarz als externem Standard aufgenommen.

2.6. DTA–TG-Messung

Zur weiteren Charakterisierung der Abbauprodukte von $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie auftretender Phasenumwandlungen wurde eine DTA–TG-Untersuchung mit einem Simultan-Thermoanalyzer (Fa. Seiko Instruments Inc. der Serie SSC 5200 H) durchgeführt. Die Substanzprobe (15,55 mg $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wurde im offenen Korundbecher zunächst mit einer Aufheizrate von 10 °C min^{-1} bis 600 °C und anschließend mit 50 °C min^{-1} bis 1500 °C erhitzt, wobei die Temperatur sowie die DTA-, TG- und DTG-Kurven simultan registriert wurden. Die Be-

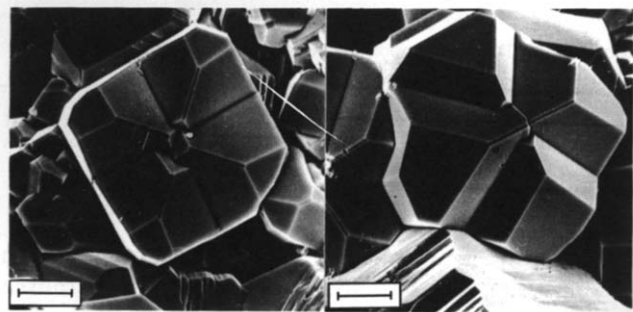


Abb. 1. N- PdSO_4 . Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (der Maßstab entspricht 0,01 mm).

stimmung der Abbautemperaturen (Tabelle 4) erfolgte aus den extrapolierten Peak-Onset-Temperaturen.

2.7. Strukturbestimmung von M-PdSO₄

Von einem Einkristall dieser Modifikation (0,08 mm × 0,15 mm × 0,19 mm) wurden zur Beurteilung der Kristallgüte und zur Bestimmung der ungefähren Gitterkonstanten Aufnahmen nach der Drehkristall-, Weissenberg- und Präzessionsmethode angefertigt. Die Auslöschungsbedingungen ($h k l$ mit $h + k = 2n$ und $h 0 l$ mit $l = 2n$) lassen als mögliche Raumgruppen Cc (Nr. 9) und $C2/c$ (Nr. 15) zu.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten (60 Reflexe im Bereich $11^\circ < \theta < 17,5^\circ$) erfolgte während der Datensammlung mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Siemens AED-2, Graphitmonochromator; MoK α -Strahlung; $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Nach der Datenreduktion (Polarisations- und Lorentzfaktor) verblieben insgesamt 874 unabhängige Strukturparameter zur Verfeinerung von 31 freien Parametern.

Der mittels der Patterson-Funktion [19] erhaltene Strukturvorschlag wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [20] in der Raumgruppe $C2/c$ verfeinert, wobei der R_1 -Wert für 827 F_o mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ bei 0,019 konvergierte. Tabelle 1 bringt weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung, Tabelle 2 die Atomlagen, "isotrope" und "anisotrope" Temperaturfaktoren sowie Angaben zu Bindungslängen und -winkeln. Die $F_o - F_c$ -Werte können unter Angabe der Hinterle-

gungsnummer CSD-400571, des Autors und des Zeitschriftenzitats beim Fachinformationszentrum in Karlsruhe angefordert werden.

3. Die Kristallstruktur von M-PdSO₄

Sulfate zweiwertiger Übergangsmetalle kristallisieren bevorzugt im CrVO₄-Typ ($M^{2+} \equiv \text{Mn, Fe, Co und Ni}$) bzw. im ZnSO₄-Typ ($M^{2+} \equiv \text{Cu und Zn}$). In beiden orthorhombischen Strukturtypen ist M^{2+} oktaedrisch von O koordiniert. Lediglich für CoSO₄ wird in der Literatur eine, allerdings noch nicht durch Einkristalluntersuchungen bestätigte, weitere Modifikation mit monokliner Symmetrie beschrieben. Dagegen zeigt auch der N-CdSO₄-Typ (N: Normaltemperatur-Form [21]) mit verzerrt-tetraedrischer Koordination um Cd^{2+} (ebenfalls bei HgSO₄ und HgSeO₄ vertreten) orthorhombische Symmetrie [22].

In der Struktur von M-PdSO₄ sind die Koordinationspolyeder um Pd über die gemeinsamen O-Atome mit den SO₄-Baugruppen verknüpft. Palladium ist von vier O-Teilchen planar, aber nur annähernd quadratisch umgeben, wie an den Bindungslängen und -winkeln (Tabelle 2) deutlich zu erkennen ist. Die Abstände entsprechen zwar bis auf die mit 2,011 Å etwas verkürzte Pd-O₂-Bindung dem in PdO mit 2,023 Å beobachteten Wert [23], aber die Bindungswinkel weichen mit 93,5° und 86,5° deutlich von 90° ab.

Schwefel ist, wie für Sulfate typisch, von vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben. Abweichungen von der in anderen Sulfatverbindungen beobachteten Tetraedergeometrie [24] sind nicht erkennbar. Die gefundenen Bindungslängen (S-O1 1,475 Å und S-O2 1,483 Å) haben die für koordinativ beteiligte Sauerstoffatome in Sulfatgruppen zu erwartende Größenordnung. Insgesamt liegen damit die S-O-Abstände sowie die O-S-O Bindungswinkel (107,1°–112,5°) im für Sulfate üblichen Rahmen [25], wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

Abb. 2 zeigt eine Projektion der Struktur auf die (1 1 0)-Ebene. Stapel aus isolierten SO₄-Tetraedern verlaufen entlang der kristallographischen c -Achse sowie längs $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} z]$ (C -Zentrierung). Die planar um Pd angeordneten O-Teilchen gehören jeweils zwei Tetraederstapeln an, so daß sich insgesamt ein dreidimensionales Netzwerk ergibt. Die nach dem ECoN-Konzept [26,27] berechneten Koordinationszahlen für Pd und S gegenüber O liegen ebenfalls sehr nahe bei $CN = 4$ (Tabelle 2).

4. Röntgenographische Charakterisierung mit Pulveraufnahmen

Daten aufgrund der Auswertung von Guinieraufnahmen des PdSO₄ · 2H₂O, PdSO₄ · 0,75H₂O, M-PdSO₄ und N-PdSO₄ bringt Tabelle 3.

Tabelle 1
M-PdSO₄. Kristallographische Daten und ihre Bestimmung

Formel	M-PdSO ₄
Raumgruppe	$C2/c$
Gitterkonstanten	$a = 7,8447(8) \text{ \AA}$ $b = 5,1793(3) \text{ \AA}$ $c = 7,9092(2) \text{ \AA}$ $\beta = 95,606(7)^\circ$
Zahl der Formeleinheiten	4
Kristallform, Farbe	Isometrisch, rotbraun
Kristallgröße	0,08 mm × 0,15 mm × 0,19 mm
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	57,88 cm ⁻¹
Diffraktometer	Vierkreis (AED-2)
Strahlung, Monochromator	MoK α , Graphit
Korrektur der Intensitäten	Polarisations- u. Lorentzfaktor
Meßbereich	$6^\circ \leq 2\theta \leq 76^\circ$
Abtastung	ω -scan
Abtastgeschwindigkeit	0,5–2° s ⁻¹
Gemessene Reflexe	3490
davon symmetrieunabhängig	874
Strukturbestimmung	Patterson-Funktion [19] Differenzfourier [20]
Anzahl freier Parameter	31
R_1	0,0192 für 827 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$
wR_2	0,0587 für 874 Reflexe
Restelektronendichte	1,1 e Å ⁻³

Tabelle 2

M-PdSO₄. Lageparameter, "isotrope" und "anisotrope" Temperaturfaktoren, Bindungsabstände (Å), -winkel (°), MEFIR- (Å) und ECoN-Werte [26,27]; Raumgruppe C2/c; $a=7,8447(8)$ Å; $b=5,1793(3)$ Å; $c=7,9092(2)$ Å; $\beta=95,606(7)^\circ$; Standardabweichungen in Klammern

Atom	Lage	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Pd	4c	0,25	0,25	0	0,01092(8)
S	4e	0	0,07847(9)	0,25	0,0105(1)
O1	8f	0,4779(2)	0,7416(2)	0,4004(2)	0,0145(2)
O2	8f	0,6561(1)	0,4202(2)	0,2820(1)	0,0182(2)

Atom	U_{11}^a	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0,0099(1)	0,0143(1)	0,0089(1)	-0,00021(3)	0,00257(5)	-0,00187(3)
S	0,0087(2)	0,0148(2)	0,0082(2)	0	0,0022(1)	0
O1	0,0123(5)	0,0192(6)	0,0126(6)	-0,0044(2)	0,0037(4)	-0,0011(2)
O2	0,0171(4)	0,0255(4)	0,0127(4)	0,0040(4)	0,0046(3)	0,0098(4)

$d(\text{Pd-O1})=2,023(2)$ (2×); $d(\text{Pd-O2})=2,011(2)$ (2×)

$d(\text{S-O1})=1,483(1)$ (2×); $d(\text{S-O2})=1,475(1)$ (2×)

O1-Pd-O1=180; O2-Pd-O2=180; O1-Pd-O2=86,53(6) (2×); 93,47(6) (2×)

O1-S-O1=110,6(1); O2-S-O2=112,4(1); O1-S-O2=109,84(8) (2×); 107,11(7) (2×)

Pd: 1-MEFIR: 0,6051; 2-MEFIR: 0,6051; 1-ECoN: 3,9960; 2-ECoN: 3,998

S: 1-MEFIR: 0,3286; 2-MEFIR: 0,3286; 1-ECoN: 3,999; 2-ECoN: 3,999

$$^*T = \exp[-2\pi(h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots)].$$

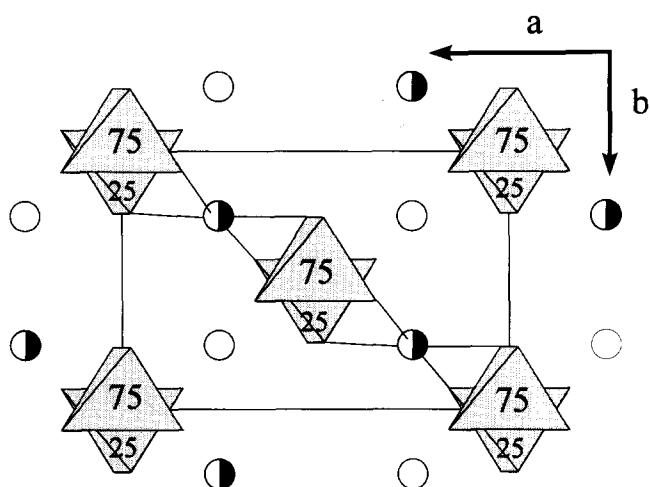


Abb. 2. M-PdSO₄. Projektion des schematisierten Strukturmodells auf die (1 1 0) Ebene. Die Höhen ($(z/c) \times 100$) der Pd-Atome (○=0 und ●=50) sowie der S-Atome sind angegeben.

4.1. PdSO₄·2H₂O

Die Indizierung der ersten 20 Reflexe gelang mit Hilfe des Rechenprogramms Visser [28]. Anhand dieses Vorschlages konnten weitere neun Reflexe durch Ausgleichsrechnungen mit dem Programm sos2 [29] schlüssig indiziert und die Gitterkonstanten verfeinert werden. Danach ist die monokline Elementarzelle C-zentriert mit: $a=6,227(1)$ Å; $b=13,371(2)$ Å; $c=5,955(1)$ Å; $\beta=105,95(2)^\circ$; $V=476,7(1)$ Å³.

Eine Abschätzung des Molvolumens von PdSO₄·2H₂O mit Hilfe der Biltz'schen Inkremente [30] ($2 \times MV(\text{O}^{2-})$ [30] + $MV(\text{M-PdSO}_4)$) (aus Strukturdaten,

Tabelle 2) = $2 \times 11 + 48,16 = 70,16$ cm³ mol⁻¹) ergibt $Z=4,09 \approx 4$ Formeleinheiten.

4.2. PdSO₄·0,75H₂O

Die Indizierung [28] unter Vorgabe aller beobachteten Reflexe (36 Reflexe im Bereich $33^\circ < 4\theta < 103^\circ$) scheiterte zunächst. Erst die Vernachlässigung intensitätsschwacher Reflexe erbrachte einen Vorschlag für eine primitive, monokline Zelle, der wiederum nach der Verfeinerung der Gitterkonstanten [29] eine plausible Zuordnung der zunächst unberücksichtigten Reflexe erlaubte (Tabelle 3): $a=11,021(5)$ Å; $b=11,203(4)$ Å; $c=9,685(5)$ Å; $\beta=108,30(4)^\circ$; $V=1135,2(3)$ Å³.

Das Molvolumen dieser Verbindung wurde wie oben zu $MV(\text{PdSO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}) \approx 56,4$ cm³ mol⁻¹ abgeschätzt. Die Formel PdSO₄·0,75H₂O erhielten wir durch quantitative Auswertung des DTA-TG-Experiments (Abschnitt 7). Die Zahl der Formeleinheiten ist damit $Z=12,1 \approx 12$.

4.3. N-PdSO₄

Zur Indizierung [28] des Pulverdiagramms (42 Reflexe im Bereich $35,8^\circ < 4\theta < 137,1^\circ$) mußten zunächst neun intensitätsschwache Reflexe (s. Tabelle 3 und Abb. 3) unberücksichtigt bleiben. Der daraufhin für 20 Reflexe erhaltene Indizierungsvorschlag basiert auf einer monoklinen Elementarzelle und zeichnet sich durch einen hohen Gütefaktor ("figure of merit" = 122 [31]) aus.

Im Verlauf der Verfeinerung [29] der Gitterkonstanten ($a=4,9407(7)$ Å; $b=4,9437(6)$ Å; $c=6,1910(8)$ Å; $\beta=92,81(1)^\circ$; $V=151,04(3)$ Å³) ließen sich 13 weitere

Tabelle 3
Beobachtete d -Werte und Indizierung der Pulveraufnahmen

PdSO ₄ ·2H ₂ O				PdSO ₄ ·0,75H ₂ O				M-PdSO ₄ ^a				N-PdSO ₄ ^b							
$a = 6,227(1) \text{ \AA}$				$a = 11,021(5) \text{ \AA}$				$a = 7,8447(8) \text{ \AA}$				$a = 4,9407(7) \text{ \AA}$							
$b = 13,371(2) \text{ \AA}$				$b = 11,203(4) \text{ \AA}$				$b = 5,1793(3) \text{ \AA}$				$b = 4,9437(6) \text{ \AA}$							
$c = 5,955(1) \text{ \AA}$				$c = 9,685(5) \text{ \AA}$				$c = 7,9092(2) \text{ \AA}$				$c = 6,1910(8) \text{ \AA}$							
$\beta = 105,95(2)^\circ$				$\beta = 108,30(4)^\circ$				$\beta = 95,606(7)^\circ$				$\beta = 92,81(1)^\circ$							
$V = 476,7(1) \text{ \AA}^3$				$V = 1135,2(3) \text{ \AA}^3$				$V = 319,8 \text{ \AA}^3$				$V = 151,04(3) \text{ \AA}^3$							
$Z = 4$				$Z = 12$				$Z = 4$				$Z = 2$							
d_o (Å)	h	k	l	I_o	d_o (Å)	h	k	l	I_o	d_o (Å)	h	k	l	I_o	d_o (Å)	h	k	l	I_o
6,679	0	2	0	7	5,241	2	0	0	8	4,313	1	1	0	3	4,944	0	1	0	1
5,461	1	1	0	2	4,942	1	2	0	3	3,938	0	0	2	2	3,952	1	0	-1	3
4,562	1	1	-1	8	4,742	2	1	0	1	3,903	2	0	0	2	3,862	0	1	1	4
4,347	0	2	1	3	4,573	0	0	2	4	3,872	1	1	-1	6	3,768	1	0	1	3
3,532	1	1	1	10	3,818	2	2	0	1	3,701	1	1	1	10	3,492	1	1	0	10
3,283	1	3	-1	9	3,794	2	1	1	1	2,987	1	1	-2	4	3,093	0	0	2	9
2,992	2	0	0	2	3,638	1	2	-2	1	2,919	2	0	-2	6	2,472	0	2	0	8
2,885	0	4	1	1	3,554	0	2	2	9	2,831	1	1	2	2	2,467	2	0	0	6
2,862	0	0	2	2	3,491	3	0	0	2	2,644	2	0	2	6	2,356	1	1	-2	5
2,846	1	1	-2	2	3,465	0	3	1	10	2,589	0	2	0	5	2,276	1	1	2	1
2,831	1	3	1	2	3,405	1	3	-1	9	2,298	1	1	-3	6	2,108	2	1	-1	4
2,748	2	2	-1	3	3,277	2	2	1	1	2,283	3	1	-1	8	2,095	1	2	-1	4
2,731	2	2	0	3	3,032	2	3	0	1	2,191	1	1	3	8	2,066	1	2	1	4
2,630	0	2	2	6	2,974	3	0	1	1	2,160	0	2	2	4	2,050	2	1	1	4
2,430	2	0	-2	5	2,899	0	3	2	3	2,156	2	2	0	4	1,975	2	0	-2	1
2,342	1	5	-1	1	2,654	2	2	2	6	2,052	2	2	1	1	1,935	1	0	-3	5
2,281	2	2	-2	3	2,626	3	2	1	1	1,969	0	0	4	4	1,930	0	2	2	4
2,229	0	6	0	4	2,473	4	2	-1	3	1,952	4	0	0	4	1,902	0	1	3	1
2,174	0	4	2	2	2,442	1	3	-3	3	1,935	2	2	-2	2	1,883	2	0	2	1
2,160	1	5	1	1	2,418	1	4	-2	4	1,851	2	2	2	5	1,869	1	0	3	2
2,045	3	1	-1	2	2,404	4	2	-2	5	1,827	1	1	-4	2	1,746	2	2	0	3
1,963	1	1	-3	2	2,303	2	4	1	1	1,820	4	0	-2	6	1,609	3	0	-1	1

^aAus Vierkreisdiffraktometerdaten; ^bSubzelle, weitere Reflexe, die nur mit Verdopplung der Achsen ($a' = 2a = 9,881(1)$, $b' = 2b = 9,888(1)$, $c' = 2c = 12,382(2) \text{ \AA}$) indizierbar sind (angegeben: $d_o/h k l$): 4,417/2 1 0; 4,196/1 2 -1; 4,139/1 2 1; 3,670/2 1 -2; 2,966/3 0 -2; 2,323/3 2 -3; 2,246/1 4 -2; 2,181/1 3 4; 2,083/1 4 -3.

Beugungsmaxima eindeutig zuordnen. Mit $MV(M\text{-PdSO}_4) = 48,16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ist $Z = 1,89 \approx 2$. Die mit dieser Zelle unvereinbaren neun schwachen Reflexe können, wenn man für N-PdSO₄ eine Überstruktur (verdoppelte a -, b - und c -Achse) annimmt, ebenfalls indiziert werden. Eine Verdopplung der Gitterkonstanten wird durch die Elektronenbeugungsuntersuchung (Abschnitt 5) gestützt.

5. Elektronenmikroskopische Untersuchung von N-PdSO₄

Die Untersuchungen wurden mit einem Elektronenmikroskop der Firma Philips (EM400) mit einem side-entry Goniometer HMG ($\pm 25^\circ$) bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV (LaB₆-Kathode) durchgeführt. Dazu wurden Kristalle von N-PdSO₄ in einer Achatreißschale vorsichtig zerrieben, und das erhaltene grobkristalline Pulver direkt auf ein Kupfernetzchen mit Lochfolie, das zuvor mit Kohlenstoff bedampft

worden war, aufgebracht. Abb. 4 zeigt Elektronenbeugungsaufnahmen von drei dünnen Kristallbruchstücken der Verbindung, die unter den Aufnahmebedingungen stabil ist.

Das Beugungsmuster von N-PdSO₄ mit Blickrichtung entlang $[0 1 0]$ (Abb. 4c) ist monoklin mit den Gitterkonstanten $a' = 10,2 \text{ \AA}$, $c = 6,3 \text{ \AA}$ und $\beta = 92,8^\circ$. In c^* -Richtung ist nur jeder zweite Reflex zu erkennen, wie ein Vergleich mit Abb. 4b (Aufnahme parallel $[1 0 0]$) zeigt, so daß $c' = 12,6 \text{ \AA}$ resultiert. Für die b -Achse ergibt sich aus den Abb. 4a (Blickrichtung entlang $[0 0 1]$) und 4b der Wert $b' = 10,1 \text{ \AA}$.

Die aus den so erhaltenen Werten für die Subzelle berechneten Gitterkonstanten a , b , c , stimmen innerhalb eines üblichen Fehlers von $\pm 5\%$ mit den röntgenographisch gefundenen Werten (vgl. Abschnitt 4) überein. Wie aus den Elektronenbeugungsaufnahmen eindeutig hervorgeht, muß zur Beschreibung der Überstruktur eine Verdopplung aller Gitterparameter der Subzelle erfolgen (Tabelle 3), ferner lassen sich die Auslöschungsbedingungen $0 0 l$ und $h 0 l$ mit $l = 2n$ ableiten.

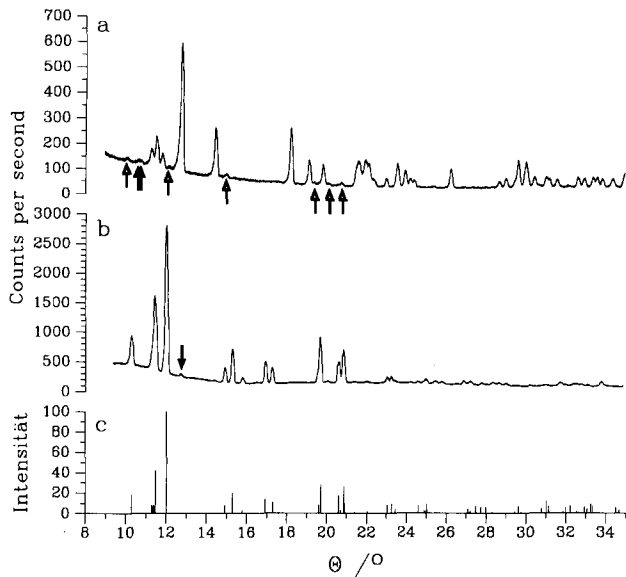


Abb. 3. Pulverdiffraktogramme von: (a) N-PdSO₄; Überstrukturreflexe sind mit ↑ gekennzeichnet; (b) M-PdSO₄; die Probe enthält wenig N-PdSO₄, erkennbar am 1 1 0 Reflex (↓); und (c) berechnete Intensitäten von M-PdSO₄.

Damit kommen als mögliche Raumgruppen *Pc* und *P2/c* in Betracht.

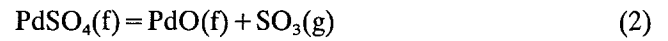
6. Thermodynamische Daten von wasserfreiem PdSO₄

Die Zersetzungsdrücke über PdSO₄ (65 mg N-PdSO₄) wurden unter Zuhilfenahme eines Membrannullmanometers ($V=27$ ml) gemessen [32]. Nach Beendigung der Messung ($T_{\max}=590$ °C) wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Da während der Abkühlphase N-PdSO₄ nahezu vollständig zurückgebildet wurde, konnten die Messungen an der gleichen Probe wiederholt werden. Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte im Temperaturbereich von $420 \leq T \leq 500$ °C. Aus den gemessenen Werten des Gesamtdruckes wurde anhand des bekannten Gleichgewichtes (1) der

jeweilige Partialdruck von SO₃(g) ($P(\text{SO}_3)$) indirekt berechnet (vgl. Abb. 5):



Im Temperaturbereich von 420 bis 500 °C wird das Gleichgewicht (2):



mit $K_P = P(\text{SO}_3)$ durch Gleichung (3) beschrieben:

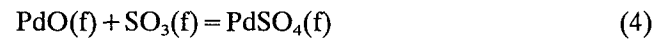
$$\log K_P = -\frac{8387}{T} + 10,6 \quad (3)$$

Die Auswertung (Steigung und Achsenabschnitt) führt zu $\Delta_R H_{733\text{K}}^\circ = 38,7 \pm 1,6$ kcal mol⁻¹ und $\Delta_R S_{733\text{K}}^\circ = 48,7 \pm 2$ cal mol⁻¹ K⁻¹ für die Reaktion (2) bei 460 °C. Mit den thermodynamischen Daten von PdO(f) [33] und SO₃(g) [34] ergibt sich $\Delta_B H_{733\text{K}}^\circ = -148,2$ kcal mol⁻¹ und $S_{733\text{K}}^\circ = 47,7$ cal mol⁻¹ K⁻¹ für PdSO₄ bei 460 °C. Zur Umrechnung auf 298 K wurde die Enthalpie- ($-12,5$ kcal mol⁻¹) und Entropieänderung ($-25,4$ cal mol⁻¹ K⁻¹) des SrSO₄ [34] zugrunde gelegt:

$$\Delta_B H_{298}^\circ = -160,7 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ = 23,3 \pm 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Die ermittelte Standardbildungsentropie kommt dabei dem über Gleichung (4):



11,5 (geschätzt [35]) + 12,5 [36] = 24 cal mol⁻¹ K⁻¹ abgeschätzten Wert ($\Delta_R S_{298}^\circ \approx 0$) für S_{298}° von 24 cal mol⁻¹ K⁻¹ sehr nahe. Durch Extrapolation auf $P(\text{SO}_3) = 1$ atm ergibt sich für PdSO₄ als Zersetzungstemperatur $T \pm 520$ °C, die von der Angabe (650 °C) bei [13] abweicht.

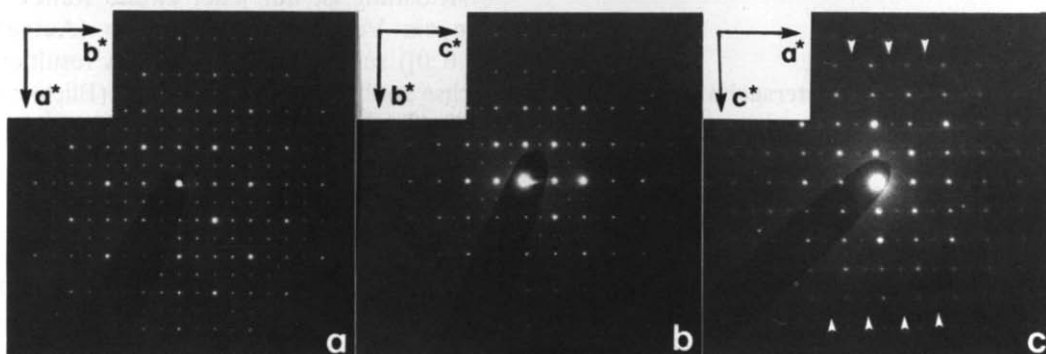


Abb. 4. N-PdSO₄. Elektronenbeugungsaufnahmen entlang der Zonenachsen (a) [0 0 1], (b) [1 0 0] und (c) [0 1 0] (▼ deutet auf Überstrukturreflexe).

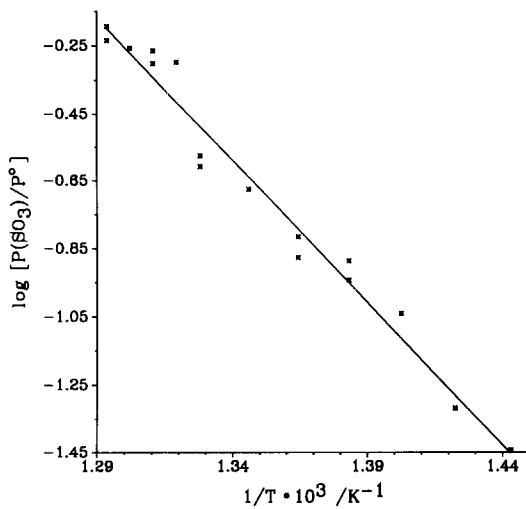


Abb. 5. Partialdrücke (atm) von SO_3 ($\log[P(SO_3)/P^\circ]$) in Abhängigkeit von $1/T$ für Reaktion (2).

7. Thermisches Verhalten von $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ und $PdSO_4$

Tabelle 4 enthält die Einzelergebnisse aus der differenzthermoanalytischen Untersuchung und den Hochtemperaturguinieraufnahmen von $PdSO_4 \cdot 2H_2O$.

7.1. DTA–TG-Messung

$PdSO_4 \cdot 2H_2O$ gibt im Temperaturbereich von 110 bis 200 °C (offenes System) in einem zweistufigen Prozeß sein Kristallwasser ab. Als erstes Abbauprodukt ($T_1 = 114$ °C) auf dem Weg zur wasserfreien Verbindung entsteht nicht das Monohydrat, sondern eine wasserärmere Phase $PdSO_4 \cdot xH_2O$ mit $x \approx 0,75$. Eine genauere Aussage ist noch nicht möglich, da sich beide Übergänge stark überlappen, und Ungleichgewichte bei der Messung (Aufheizgeschwindigkeit 10 °C min^{-1}) nicht auszuschließen sind.

An den Bereich der Wasserabspaltung schließt sich von $T_2 \approx 202$ °C bis 560 °C das Existenzgebiet von wasserfreiem $PdSO_4$ an, welches im weiteren Verlauf des Experimentes in $SO_3(g)$ und $PdO(f)$ übergeht. PdO zerfällt oberhalb von 700 °C.

Tabelle 4
Endotherme Effekte und Massenverluste im DTA–TG-Experiment ausgehend von $PdSO_4 \cdot 2H_2O$

Temperatur (°C)	Δm_{gem} (%)	Δm_{ber} (%) ^a	Bei Abgabe von	Zuordnung
114; 116 ^b	8,5	9,5	$1,25H_2O$	I. Bldg. von $PdSO_4 \cdot 0,75H_2O$
202; 175 ^b	5,4	5,7	$0,75H_2O$	II. Bldg. von $PdSO_4$
110–200	13,9	15,2	$2H_2O$	I + II. vollst. Dehydratisierung
500–550	32,9	33,9	$1SO_3$	Bldg. von PdO
700–800	6,8	6,8	$\frac{1}{2}O_2$	Bldg. von Pd

^aBezogen auf Einwaage an $PdSO_4 \cdot 2H_2O$; ^bTemperaturdaten aus Heizguinieraufnahme (Abb. 6) zum Vergleich.

7.2. Kontinuierliche Heizguinieraufnahmen

Wie das DTA–TG-Experiment zeigt eine Hochtemperaturguinieraufnahme [37,38] ausgehend von $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ (offenes Quarzglasmarkröhrchen; Aufheizrate 5 °C h^{-1} ; $T_{max} = 565$ °C; $CuK\alpha_1$ -Strahlung) deutlich den zweistufigen Prozeß der Wasserabspaltung ($T_1 \approx 116$ °C und $T_2 \approx 175$ °C; vgl. Abb. 6). Alle auftretenden Phasen haben eigene, von jeder anderen verschiedene Reflexmuster, die nicht ineinander übergehen. Danach dürften die beobachteten Umwandlungen rekonstruktiv verlaufen. Aufgrund der deutlich geringeren Aufheizrate im Vergleich zum DTA–TG-Experiment setzte der Abbau zur wasserfreien Verbindung hier offenbar bereits bei niedrigeren Temperaturen ein.

Die aus dem DTA–TG-Experiment und den Heizguinieraufnahmen gewonnenen Temperaturen sollten nur als Richtwerte angesehen werden. Zur genaueren Angabe der Dehydratisierungs- und Zersetzungstemperaturen wären außer der Messung des Zerfallsgleichgewichtes des wasserfreien Sulfates (Abschnitt 6) auch Gleichgewichtspartialdruckmessungen von $H_2O(g)$ erforderlich.

Bemerkenswert ist, daß unter den Bedingungen der Heizguinieraufnahme in Abb. 6 (wie bei der Synthese aus Pd und Nitriersäure; Abschnitt 2) beide Modifikationen des $PdSO_4$ nebeneinander entstehen, wobei der Anteil der M-Form gegenüber der Aufnahme in Abb. 7 überwiegt. Eine Phasentransformation von der M- in die N-Form wird in Abb. 6 jedoch nicht beobachtet. Demnach ist die in Abb. 7 erkennbare Umwandlung nicht ohne weiteres reproduzierbar. Sie ist auch nicht reversibel, wie der durch Abb. 7 belegte Verlauf des Experimentes zeigt: Ausgehend von wasserfreiem $PdSO_4$ (Gemenge der M- mit einem überwiegenden Anteil der N-Form) wurde während dieser Aufnahme (verschlossenes Quarzglasmarkröhrchen; $\varnothing = 0,3$ mm; Aufheizrate $4,5$ °C h^{-1}) die Temperatur von Raumtemperatur bis 250 °C gesteigert und anschließend unter den gleichen Bedingungen wieder bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Auf dem Film erkennt man in der Aufheizphase zunächst die Reflexe beider Modifikationen und anschließend deutlich bei $T = 195 \pm 10$ °C

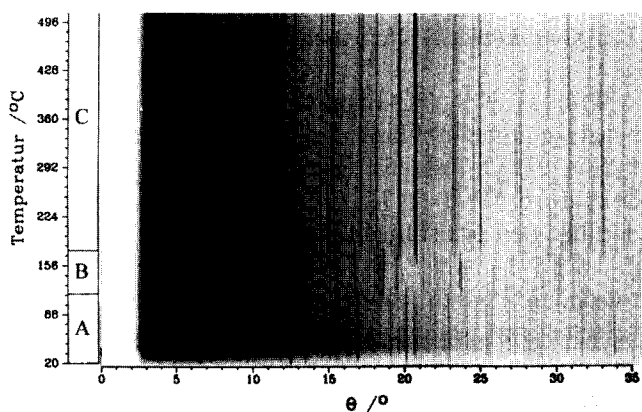


Abb. 6. $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hochtemperaturguinieraufnahme von $T=20$ bis 500°C : A, $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; B, $\text{PdSO}_4 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$; C, N- und M- PdSO_4 .

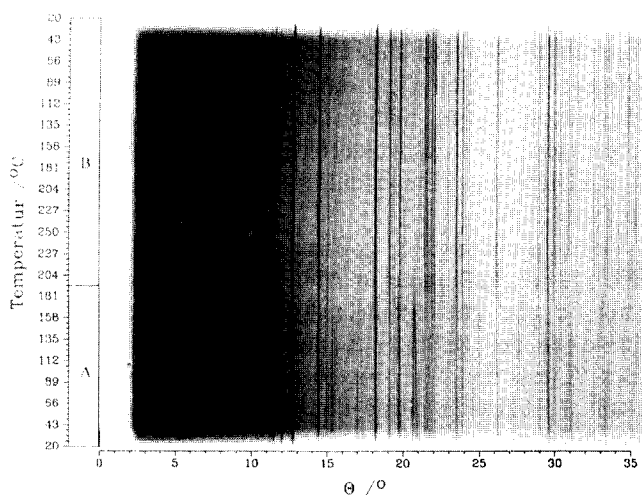


Abb. 7. Hochtemperaturguinieraufnahme ($20 \rightarrow 250 \rightarrow 20^\circ\text{C}$) ausgehend von einem Gemenge der Modifikationen N- und M- PdSO_4 (A). Die Phasenumwandlung $M \rightarrow N$ bei $T \approx 195^\circ\text{C}$ in der Aufheizphase ist gekennzeichnet. In Bereich B liegt ausschließlich N- PdSO_4 vor.

die Zunahme der Reflexintensitäten von N- PdSO_4 , die eine Phasentransformation $M \rightarrow N$ anzeigt. Eine denkbare Rückumwandlung ($N \rightarrow M$) in der Abkühlphase blieb aus und erfolgte auch nach mehreren Monaten bei Raumtemperatur nicht mehr.

Ist M- PdSO_4 aufgrund der in Abb. 7 zu erkennenden Umwandlung in N- PdSO_4 als Tieftemperaturmodifikation anzusehen? Die Mehrzahl der Beobachtungen scheint dagegen zu sprechen:

(a) Die Umwandlung $M \rightarrow N$ ist nicht reproduzierbar, d.h. offenbar kinetisch stark gehemmt. Wenn ein Übergang $M \rightarrow N$ eintrat, fand beim Abkühlen keine Rückumwandlung statt.

(b) Die M-Form kristallisiert in einer höher symmetrischen Raumgruppe ($C2/c$) als N- PdSO_4 (Pc oder $P2/c$), die Umwandlung ($M \rightarrow N$) ist rekonstruktiv.

(c) Die Dichte der M-Form ($\rho=4,2 \text{ g cm}^{-3}$) ist geringer als die der N-Form ($\rho=4,5 \text{ g cm}^{-3}$).

Damit ist die Phasenumwandlung möglicherweise monotrop und die neue Modifikation M- PdSO_4 als metastabil anzusehen. Die als N- PdSO_4 bezeichnete Modifikation betrachten wir als "Normaltemperatur-Form". Denkbar wäre auch, daß es sich hierbei um eine "Tieftemperatur-Hochdruck-Form" handelt.

Dank

Herrn Professor Dr. H. Oppermann danken wir für die Überlassung von Membrannullmanometern, Herrn Dipl.-Chem. F. Reinauer, Herrn Dr. Joachim Hofmann und Herrn Dr. M. Serafin für Anregungen und Diskussionen, Herrn Dr. G. Döll für die Anfertigung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und der Fa. Seiko Instruments für die Durchführung einer DTA-TG-Messung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie haben wir für die Unterstützung zu danken.

Literatur

- [1] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- [2] L. Bald, M. Spieß, R. Gruehn und Th. Kohlmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 498 (1983) 153.
- [3] T. Dahmen und R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 609 (1992) 139.
- [4] V. Plies, Th. Kohlmann und R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 568 (1989) 62.
- [5] M. Spieß, *geplante Dissertation*, Gießen, 1978.
- [6] Th. Kohlmann, *Dissertation*, Gießen.
- [7] T. Dahmen, *Diplomarbeit*, Gießen, 1990.
- [8] T. Dahmen und R. Gruehn, *J. Cryst. Growth*, 130 (1993) 636.
- [9] T. Dahmen und R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [10] T. Dahmen und R. Gruehn, *Z. Kristallogr.*, 204 (1993) 57.
- [11] M. Krause, T. Dahmen und R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 620 (1994) 672.
- [12] M. Krause, *Diplomarbeit*, Gießen, 1992.
- [13] R.I. Timonova und Ya.I. Ivashentsev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 22(8) (1977) 246.
- [14] S.I. Ginzburg und N.N. Chalisova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 13(5) (1968) 648.
- [15] V.I. Korsunskii, N.N. Chalisova, O.G. Leonova und O.N. Evstaf'eva, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 35 (3) (1990) 330.
- [16] M. Krause, *geplante Dissertation*, Gießen.
- [17] T. Dahmen, *geplante Dissertation*, Gießen, 1994.
- [18] W. Manchot und A. Waldmüller, *Chem. Ber.*, 59 (1926) 883.
- [19] G.M. Sheldrick, *SHELXS-86: Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.
- [20] G.M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Göttingen, 1993.
- [21] M. Spieß und R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 455 (1979) 16.
- [22] O. Muller und R. Roy, *The Major Ternary Structural Families*, Springer, Berlin, 1974.
- [23] J. Waser, H.A. Levy und S.W. Peterson, *Acta Crystallogr.*, 6 (1953) 661.

- [24] H.-U. Hummel, E. Fischer, T. Fischer, P. Joerg und G. Pezzeri, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619 (1993) 805.
- [25] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 3, Wiley, New York, 1965.
- [26] R. Hoppe, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 7.
- [27] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.*, 150 (1979) 23.
- [28] J.W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 89.
- [29] J. Soose und G. Meyer, *Staatsexamensarbeit J. Soose*, Gießen, 1980.
- [30] H. Biltz, *Raumchemie der festen Stoffe*, Leopold Voss, Leipzig, 1936.
- [31] P.M. de Wolff, *J. Appl. Crystallogr.*, 1 (1968) 108.
- [32] H. Oppermann, G. Stöver, L.M. Chriplowitsch und I.E. Taukow, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 461 (1980) 173.
- [33] C. Mallika, O.M. Sreedharan und J.B. Gnanamoorthy, *J. Less-Common Met.*, 95 (1983) 213.
- [34] I. Barin und O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer, Berlin, 1973.
- [35] H. Görzel, *Diplomarbeit*, Gießen, 1992.
- [36] O. Kubaschewski und C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon, Oxford, 5th edn., 1979.
- [37] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.*, 4 (1971) 138.
- [38] V. Plies, *Diplomarbeit*, Gießen, 1972.