

Received: July 10, 1981

ZUR STRUKTUR VON CaPdF_4 , CdPdF_4 , HgPdF_4 UND HP-PdF_2

BERND G. MÜLLER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen, Fachbereich 14 - Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D 6300 Gießen (BRD)

ZUSAMMENFASSUNG

Einkristalle von CaPdF_4 (purpur) und CdPdF_4 (dunkelblau) wurden durch Erhitzen von CaF_2 (CdF_2) mit PdF_2 auf 820°C (900°C) in verschweißten Pd-(Pt)Rohren erhalten ($t \approx 20-30$ d). CaPdF_4 kristallisiert tetragonal (KBrF_4 -Typ) mit $a = 5.521$, $c = 10.570$ Å (RG. $I4/mcm - D_{4h}^{18}$, Nr. 140), $Z = 4$, 283 unabhängige Reflexe, $R = 0.083$; $R_w = 0.079$, CdPdF_4 ist kubisch (Flußspatvariante) mit $a = 5.403$ Å (RG. $\text{Pa}\bar{3} - T_h^6$, Nr. 205) $Z = 4$, 165 unabhängige Reflexe, $R = 0.047$; $R_w = 0.032$. Die Hochdruckmodifikation von PdF_2 , dargestellt durch Erhitzen von PdF_2 in verschlossenen Pt-Probenrträgern auf ca. 450°C unter einem Druck von ca. 60 kbar sowie ' HgPdF_4 ', beide schwarz, mit $a = 5.327$ bzw. $a = 5.43$ Å sind isotyp. CaPdF_4 ist diamagnetisch, CdPdF_4 und HP-PdF_2 sind antiferromagnetisch.

SUMMARY

Single crystals of CaPdF_4 (purple) and CdPdF_4 (dark blue) have been obtained by heating CaF_2 (CdF_2) with PdF_2 at 820°C (900°C) for ca. 20-30 d in sealed Pd (Pt) tubes. CaPdF_4 crystallizes tetragonal (KBrF_4 -Type) with $a = 5.521$, $c = 10.570$ Å (space group $I4/mcm - D_{4h}^{18}$, No. 140) $Z = 4$, 283 unique reflexions, $R = 0.083$; $R_w = 0.079$, CdPdF_4 cubic (CaF_2 -variant) with $a = 5.403$ Å (space group $\text{Pa}\bar{3} - T_h^6$, No. 205) $Z = 4$, 165

unique reflexions, $R = 0.047$, $R_w = 0.032$. The high pressure modification of PdF_2 , obtained by heating PdF_2 in closed Pt-tubes under a pressure of ≈ 60 kbar and ' HgPdF_4 ', both black, $a = 5.327 \text{ \AA}$ and $a = 5.43 \text{ \AA}$ are isotypic. CaPdF_4 is diamagnetic, CdPdF_4 and HP-PdF_2 are antiferromagnetic.

EINLEITUNG

Infolge der mit der Darstellung reiner (d.h. metall- und sauerstofffreier) Proben von PdF_2 verbundenen, nicht unbedeutlichen Schwierigkeiten [1] sind ternäre Fluoride des zweiwertigen Palladiums erst in jüngster Zeit [1 - 6] bekannt und näher untersucht worden. Im wesentlichen sind bislang die folgenden Verbindungsgruppen, die sich je nach Begleitkomponenten bzw. Formeltyp deutlich hinsichtlich der Koordinationssphäre des Palladiums (und damit in Farbe und magnetischen Eigenschaften) voneinander unterscheiden, bekannt geworden:

$\text{Me}^{\text{I}}\text{PdF}_3$ [$\text{Me}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Tl, Cs}$]¹][2], braunviolett, antiferromagnetisch, Perowskit-Typ; C.N. [Pd^{2+}] = 6.

$\text{Me}_2^{\text{I}}\text{PdF}_4$ [$\text{Me}^{\text{I}} = \text{K}$][2], gelb, vermutlich diamagnetisch, unbekannter Strukturtyp; C.N. [Pd^{2+}] = 4.

$\text{Me}_3^{\text{I}}\text{PdF}_5$ [$\text{Me}^{\text{I}} = \text{Rb, Cs}$], gelb, diamagnetisch, eigener Typ [P4/mbm]; C.N. [Pd^{2+}] = 4 [3].

$\text{Me}^{\text{I}}\text{Pd}_2\text{F}_5$ [$\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}$], orangebraun, antiferromagnetisch, eigener Typ [Imma]; C.N. [Pd^{2+}] = 4, 6 [4].

$\text{Me}^{\text{II}}\text{PdF}_4$ [$\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$][1], [5], rot bis orange, diamagnetisch, KBrF_4 -Typ; C.N. [Pd^{2+}] = 4.

$\text{Me}^{\text{II}}\text{PdF}_4$ [$\text{Me}^{\text{II}} = \text{Cd, Pd, Hg}$]²][6], [7], [8], blau bzw. schwarz, antiferromagnetisch, eigener Typ; C.N. [Pd^{2+}] = 6 (+2).

$\text{Me}_{0,5}^{\text{II}}\text{Pd}_{0,5}\text{F}_2$ [$\text{Me}^{\text{II}} = \text{Zn, Mn, Co, Cu, Ni, Mn}$][8], [9], violett, antiferromagnetisch, Mischkristalle vom Rutiltyp; C.N. [Pd^{2+}] = 6.

$\text{Me}^{\text{I}}\text{PdMe}^{\text{III}}\text{F}_6$ [$\text{Me}^{\text{I}} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Sc, In, Fe etc.}$][10],
braun bis violett, RbNiCrF_6 -Typ (bzw. Varianten), antiferromagnetisch; C.N. [Pd^{2+}] = 6.

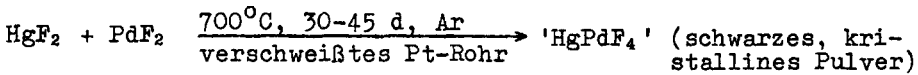
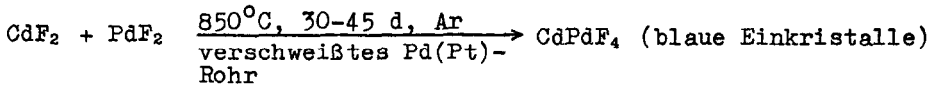
$\text{PdMe}^{\text{IV}}\text{F}_6$ [$\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge, Sn, Pt}$][11], paramagnetisch, LiSbF_6 -Typ;
C.N. [Pd^{2+}] = 6.

- ¹ Die Existenz von ' CsPdF_3 ' ist unklar; alle Versuche, hier-
von Einkristalle zu ziehen, scheiterten bislang. Statt
dessen wurde beim Tempern inniger Gemenge von $\text{CsF} + \text{PdF}_2$
(Molverhältnis 1 : 1) stets braun-orange Kristalle der
mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmten Zusammensetzung
 CsPdPdF_5 erhalten; hierin ist Palladium sowohl planarqua-
dratisch als auch oktaedrisch von Fluor umgeben.
- ² Die kubische Form von HgPdF_4 wurde bislang (bei $T < 600^\circ\text{C}$)
nur unrein erhalten; es liegen Anzeichen dafür vor, daß
sich bei $T > 700^\circ\text{C}$ eine weitere Phase bildet.

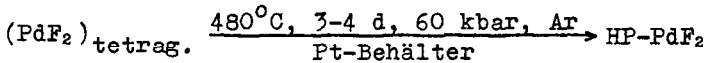
Da einerseits bislang von keiner der oben aufgeführten Ver-
bindungen (Verbindungsklassen) eindeutige Aussagen hinsicht-
lich ihrer Struktur anhand von Einkristalluntersuchungen
möglich waren bzw. durchgeführt wurden, andererseits aber
alle Verbindungen (außer HgPdF_4) thermisch erstaunlich stabil
sind und unzersetzt schmelzen (PdF_2 selbst schmilzt bei $T >$
 950°C), war es naheliegend, von einzelnen, ausgewählten Ver-
tretern Einkristalle zu ziehen und diese röntgenographisch
näher zu untersuchen. Im folgenden wird zunächst über Ver-
bindungen der Zusammensetzung $\text{Me}^{\text{II}}\text{PdF}_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca, Cd, Hg, Pd}$)
berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Über die Darstellung von Einkristallen von PdF_2 und
 CaPdF_4 wurde bereits berichtet, desgleichen über Analysen,
magnetische Eigenschaften und den aus Pulverdaten (Guinier-
aufnahmen nach Jagodzinski) abgeleiteten Strukturvorschlag
für CaPdF_4 [1]. HgPdF_4 bzw. Einkristalle von CdPdF_4 wurden
in ähnlicher Weise wie CaPdF_4 dargestellt:



HP-PdF₂ (die mit CdPdF₄ isotype Hochdruckmodifikation) wurde gemäß:



als schwarzes Pulver erhalten. Während kristalline Proben von CdPdF₄ und CaPdF₄ praktisch luftbeständig sind, zersetzen sich HgPdF₄, vor allem HP-PdF₂ an feuchter Luft rasch.

STRUKTURBESTIMMUNG

Tab. 1 faßt Meßdaten bzw. -ergebnisse der Einkristalluntersuchungen von CaPdF₄ bzw. CdPdF₄ zusammen. Strukturrechnungen in der ebenfalls möglichen Raumgruppe P2₁3 - T⁴ (Nr. 198) führen zum gleichen Ergebnis (gleicher R-Wert, geringfügig unterschiedliche Abstände). Zur Strukturbeschreibung wurde die zentrische Raumgruppe Pa3̄ - T⁶_h (Nr. 205) gewählt. In beiden Fällen erfolgte die Strukturaufklärung mittels Patterson- und Differenzfouriersynthese nach der Schweratommethode. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen, d.h. Gitterkonstanten, Lageparameter, Abstände, Winkel sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Zum Vergleich sind die entsprechenden Größen der zugrunde liegenden, binären Fluoride CdF₂ bzw. PdF₂ teilweise mit aufgeführt. Aus Platzgründen wird auf die Wiedergabe von F_o/F_c- bzw. hkl, I_o/I_c sowie d-Werte verzichtet. Für HP-PdF₂ und 'HgPdF₄' wurden folgende Gitterkonstanten (aus Simon-Guinieraufnahmen) erhalten: a = 5.327 Å bzw. a = 5.43 Å.

TABELLE 1

| <u>Me^{II}Pd^{II}F₄ (Me^{II} = Ca, Cd): Messdaten und -ergebnisse</u> | | |
|--|---|--|
| <u>Messgrösse</u> | <u>CaPdF₄</u> | <u>CdPdF₄</u> |
| Gerät | Philips PW 1100 | Syntex 21 |
| Strahlung | MoK _α | MoK _α |
| θ-Bereich | 4° < θ < 35° | 4° < θ < 30° |
| Scan | ω | ω |
| Scanbreite | 1.3° | 1° |
| Scangeschwind. | 0.06°/sec | 0.5 - 29.3°/min |
| μ | 67.2 | 114.2 |
| N (Zahl symm.unabhängiger Reflexe) | 283 | 165 |
| <u>Gitterkonstanten</u> (Guinier - de Wolff) | a = 5.52 ₅ Å c = 10.56 ₁ Å | a = 5.40 ₃ Å |
| Auslöschungen (Weissenberg / Präzessionsaufnahmen) | hkl : h + k + l = 2n hk0 : (h + k = 2n) 0kl : l(k) = 2n hhl : (l = 2n) | 0kl : k = 2n h0l : (l = 2n) hk0 : (h = 2n) |
| <u>Raumgruppe</u> | I4/mcm-D _{4h} ¹⁰ (140) | Pa3-T _h ⁶ (205) |
| <u>Punktlagen</u> | | |
| <u>CaPdF₄</u> | Ca (4a) 0,0,1/4; 0,0,3/4. Pd (4d) 0,1/2,0; 1/2,0,0. F (16l) x,1/2+x,z; x̄,1/2-x,z; 1/2+x,x̄,z; 1/2-x,x,z; x̄,1/2-x,z̄; x,1/2+x,z̄; 1/2-x,x,z̄; 1/2+x,x̄,z̄. | (0,0,0; 1/2,1/2,1/2) + |
| <u>CdPdF₄</u> | (Cd,Pd) (4a) 0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0. F (8c) x,x,x; 1/2+x,1/2-x,x̄; x̄,1/2+x,1/2-x; 1/2-x,x̄,1/2+x; x̄,x̄,x̄; 1/2-x,1/2+x,x; x,1/2-x,1/2+x; 1/2+x,x,1/2-x; | |

TABELLE 2

 $Me^{II}Pd^{II}F_4$ ($Me^{II} = Ca, Cd$): Lageparameter, Temperaturfaktoren

 $CaPdF_4$ [$R = 0.083$; $R_w = 0.079$ ($w = Kl\sigma^2(F_o)$; $K = 2.32381$)]

| Atom | Pkt.lage | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|------------|------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ca | (4a) | 0.0 | 0.0 | 0.25 | 76(9) | 76(9) | 63(12) | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Pd | (4d) | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 50(3) | 50(3) | 22(4) | 0.0 | 0.0 | -7(4) |
| F | (16f) | 0.1774(10) | 0.6774(10) | 0.1354(6) | 93(16) | 93(16) | 92(23) | -31(15) | -31(15) | -22(21) |

 $CdPdF_4$ [$R = 0.047$; $R_w = 0.032$; $K = 1.7356$]

| Atom | Pkt.lage | x | y | z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cd | (4a) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 95(1) | 95(1) | 95(1) | 31(2) | 31(2) | 31(2) |
| Pd | (4a) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 95(1) | 95(1) | 95(1) | 31(2) | 31(2) | 31(2) |
| F | (8c) | 0.335(5) | 0.335(5) | 0.335(5) | 153(7) | 153(7) | 153(7) | 37(10) | 37(10) | 37(10) |

 Der anisotrope Temperaturfaktor T_{hkl} ($\text{\AA}^2 \cdot 10^4$) (Standardabweichungen in Klammern) lautet:

$$T_{hkl} = \exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + U_{22}k^2b^*2 + U_{33}l^2c^*2 + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

TABELLE 3

 $Me^{II}Pd^{II}F_4$ ($Me^{II} = Ca, Cd, Pd$): Interatomare Abstände

 $CaPdF_4$

| Atom | Ca | Pd | F | C.N. |
|------|--|--|--|------|
| Ca | 3.90 ₇ | 3.83 ₁ | $\frac{8}{2}$ 8 × 2.36 ₇ | 8 |
| Pd | 3.83 ₁ | 3.90 ₇ | $\frac{4}{1}$ 4 × 1.99 ₁ | 4 |
| F | $\frac{2}{2}$ 2 × 2.36 ₇ | $\frac{1}{1}$ 1 × 1.99 ₁ | 2.67 ₃ | 3 |

 $CdPdF_4$ [HP-PdF₂]

| Atom | Cd/Pd | F | C.N. |
|------|--|--|------|
| Cd | 3.82 ₀ | $\frac{6}{3}$ 6 × 2.20 ₅ | 6 |
| Pd | [3.76 ₇] | [6 × 2.17 ₅] | |
| F | $\frac{3}{1}$ 3 × 2.20 ₅ [3 × 2.17 ₅] | $\frac{2.84}{7}$ [3 × 2.77 ₇] [3 × 2.83 ₃] | 3 |

 CdF_2

| Atom | Cd | F | C.N. |
|------|--|-----------------------|------|
| Cd | 3.81 ₀ | 8 × 2.33 ₃ | 8 |
| F | $\frac{4}{4}$ 4 × 2.33 ₃ | 2.69 ₄ | 4 |

 PdF_2

| Atom | Pd | F | C.N. |
|------|---|---|------|
| Pd | 3.39 ₁ | $\frac{6}{3}$ 4 × 2.15 ₇ 2 × 2.17 ₅ | 6 |
| F | $\frac{3}{1}$ 2 × 2.15 ₇ 1 × 2.17 ₅ | 1 × 2.66 ₆ 8 × 3.06 ₃ | 3 |

Zur Berechnung der interatomaren Abstände wurden für HP-PdF₂ und 'HgPdF₄' der für CdPdF₄ ermittelte Parameter von $x = 0.335$ zugrunde gelegt. Für 'HgPdF₄' ergab sich damit: $d_{\text{Pd-F}} = 6 \times 2.217 \text{ \AA}$ ($2 \times 3.176 \text{ \AA}$), $d_{\text{F-F}} = 2.871 \text{ \AA}$.

TABELLE 4

$\text{Me}^{\text{II}}\text{Pd}^{\text{II}}\text{F}_4$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Cd}$): Winkel

CdPdF_4

| Cd/Pd | F(2) | F(3) | F(4) | F(5) | F(6) |
|-------|-------|--------|-------|--------|--------|
| F(1) | 80.41 | 180.00 | 99.59 | 80.41 | 99.59 |
| F(2) | | 99.59 | 80.41 | 99.59 | 180.00 |
| F(3) | | | 80.41 | 99.59 | 80.41 |
| F(4) | | | | 180.00 | 99.59 |
| F(5) | | | | | 80.41 |

CaPdF_4

| Pd | F(2) | F(3) | F(4) |
|------|-------|--------|--------|
| F(1) | 91.78 | 88.22 | 180.00 |
| F(2) | | 180.00 | 88.22 |
| F(3) | | | 91.78 |

STRUKTURBESCHREIBUNG

Da die Struktur von CaPdF₄, also die des zugrunde liegenden KBrF₄-Typs bekannt ist, wird auf eine detaillierte Beschreibung verzichtet. Der Gang von c/a der jeweils tetragonalen Elementarzellen deutet jedoch auf eine strukturelle Beziehung zu CdPdF₄ bzw. HP-PdF₂ hin (ähnliches gilt auch für $\text{Me}^{\text{II}}\text{AgF}_4$ [12]).

| Me^{II} | Ba | Pb | Sr | Ca | Cd | Hg |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| c/a (MePdF ₄) | 1.79 | 1.84 | 1.86 | 1.91 | 2.0 | 2.0 |
| c/a (MeAgF ₄) | 1.90 | - | 1.94 | 1.98 | 1.99 | 1.98 |

Im Prinzip liegt allen Strukturen eine kubisch flächenzentrierte Anordnung der Metallatome zugrunde. Geht man vom Calciumfluorid-Typ aus, so sind die Fluoratome in jeweils unterschiedlicher Weise aus den Tetraederlücken ausgelenkt. Pd²⁺ erhält damit in CaPdF₄ die im allgemeinen von nd⁸-Systemen ($n = 4, 5$; z.B. auch Ag³⁺, Au³⁺) bevorzugte planar-quadratische

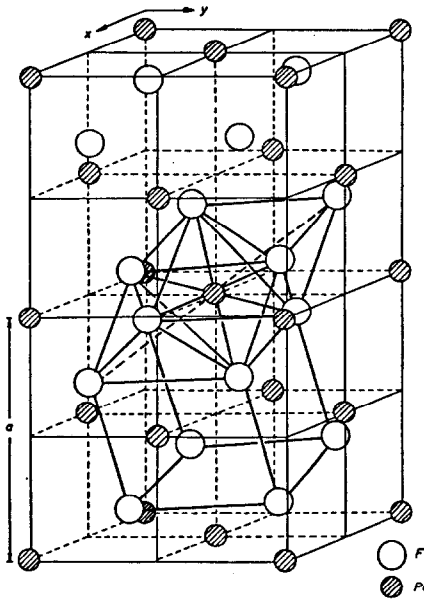


Abb. 1 Elementarzelle CdPdF_4

Umgebung, in CdPdF_4 bzw. HP-PdF_2 eine bislang bei Pd(II) -Verbindungen nicht beobachtete, stark verzerrt oktaedrische Umgebung. In Abb. 1 ist, zur Verdeutlichung der Koordinationssphäre des Palladiums, die verdoppelte Elementarzelle von CdPdF_4 wiedergegeben. Die Auslenkung von F^- aus den Positionen bei CaF_2 erfolgt längs der Raumdiagonalen $[111]$ derart, daß der reguläre Würfel, den die Fluoratome im CaF_2 -Typ bilden, zu einem regulären Rhomboeder gestaucht werden. Für Palladium sowohl in CdPdF_4 als auch HP-PdF_2 sind (verglichen mit PdF_2) die Abstände $\text{Pd}^{2+}\text{-F}^-$ nahezu unverändert. Für Cadmium verkürzt sich infolge der Erniedrigung der Koordinationszahl der Abstand von $d(\text{Cd-F}) = 2.33_3 \text{ \AA}$ ($8x$) (CdF_2) auf $d = 2.20_5 \text{ \AA}$ ($6x$) (CdPdF_4). Die für Hochdruckmodifikationen zu erwartende, höhere Packungsdichte äußert sich bei HP-PdF_2 , vgl. Tab. 3, nur in einer Verkürzung der übernächsten Fluor-Fluor-Abstände.

MAGNETISCHE MESSUNGEN

CaPdF_4 ist, wie zu erwarten, diamagnetisch [1]. Das magnetische Verhalten von HP-PdF_2 ähnelt stark dem von PdF_2 , allerdings mit niederem Ordnungspunkt (160 K statt 220 K), vgl. auch [6], [13]. CdPdF_4 schließlich verhält sich wie magnetisch 'verdünntes' HP-PdF_2 , d.h. ebenfalls antiferromagnetisch, die Ordnungstemperatur ($T_N \approx 80 \text{ K}$) liegt deutlich unterhalb der von HP-PdF_2 . Damit schließt sich CdPdF_4 magnetisch der Mischkristallreihe $\text{Pd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{F}_2$ [7] an.

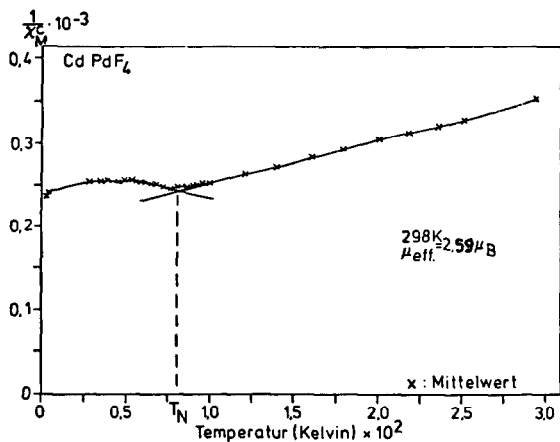


Abb. 2 gibt den Verlauf der Kurve $1/\chi_M - T$ für CdPdF_4 , wieder, das magnetische Moment liegt bei μ_{eff} (294.7 K) = 2.58 B.M.

Abb. 2 Magn. Eigenschaften von CdPdF_4

DANKSAGUNG

Herrn Prof. Hoppe danke ich für die Bereitstellung von Sach- und Personalmittel und sein stets förderndes Interesse.

LITERATURNACHWEIS

- 1 B. MÜLLER u. R. HOPPE, Mat. Res. Bull. 7, 1297 (1972)
- 2 E. ALTER u. R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. 408, 115 (1974)
- 3 B.G. MÜLLER, unveröffentlicht
- 4 B.G. MÜLLER, unveröffentlicht
- 5 B. MÜLLER u. R. HOPPE, Naturwissenschaften 58, 268 (1971)
- 6 B.G. MÜLLER, 5. Europäisches Fluorsymposium, Avimore 1974
- 7 B.G. MÜLLER, Naturwissenschaften 66, 519 (1979)
- 8 D. PAUS u. R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. 431, 207 (1977)
- 9 B. MÜLLER u. R. HOPPE, unveröffentlicht (Diss. B. Müller) Giessen, 1972)
- 10 R.R. JESSE u. R. HOPPE. Z. anorg. allg. Chem. 428, 91 (1977)
- 11 N. BARTLETT and P.R. RAO, Proc. Chem. Soc. LONDON, p. 393 (1964)
- 12 R.H. ODENTHAL u. R. HOPPE, Z. anorg. allg. Chem. 385, 92 (1971)
- 13 A. TRESSAUD, J.L. SOUBEYROUX, H. TOUHARA, G. DEMAZEAU et F. LANGLAIS, Mat. Res. Bull. Vol. 16, 207-214 (1981)