

# Synthèse et analyse radiocristallographique de la solution solide $\text{K}_2\text{PdCl}_{4-x}\text{Br}_x$ ( $0 < x < 4$ )

Richard Welter<sup>a\*</sup>, René Vangelisti<sup>b</sup>, Hédi Omrani<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Decmet, UMR CNRS 7513, université Louis-Pasteur, Strasbourg-1, ILB, 4, rue Blaise-Pascal, 67000 Strasbourg, France

<sup>b</sup> Laboratoire de chimie du solide minéral, UMR CNRS 7555, université Henri-Poincaré, Nancy-1, BP 239, 54506 Vandœuvre-les-Nancy, France

<sup>c</sup> Département de chimie, faculté des sciences, université du Centre, 5000 Monastir, Tunisie

Reçu le 3 juin 2002 ; accepté le 9 juillet 2002

**Abstract – Synthesis and crystallographic analysis of the  $\text{K}_2\text{PdCl}_{4-x}\text{Br}_x$  ( $0 < x < 4$ ) solid solution.** Preparation and crystal structure determination (by X-ray single crystal measurements) of the  $\text{K}_2\text{PdCl}_{2.81}\text{Br}_{1.19}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_{2.64}\text{Br}_{1.36}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_{2.41}\text{Br}_{1.59}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_{1.73}\text{Br}_{2.27}$ , and  $\text{K}_2\text{PdCl}_{0.99}\text{Br}_{3.01}$  compounds are reported. All these compounds crystallise in the same centrosymmetric space group  $P4/mmm$ . The tetragonal cell ( $a \approx 7.3 \text{ \AA}$ ;  $c \approx 4.2 \text{ \AA}$ ) contains one Pd atom, which lies on the C4 axis. The square-planar  $[\text{PdX}_4]^{2-}$  ions ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) are disordered. The Pd–X distances (2.348(2), 2.356(2), 2.362(2), 2.383(1), and 2.422(2) Å) have intermediate values between those previously observed for Pd–Cl (2.313 Å) in the  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  compound and Pd–Br (2.444 Å) in the  $\text{K}_2\text{PdBr}_4$  compound. **To cite this article:** R. Welter et al., C. R. Chimie 5 (2002) 525–528 © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

palladium compounds / square plane complex / solid solutions / crystal structure / chemical disorder

**Résumé –** Cet article présente des résultats nouveaux concernant la préparation et l'analyse radiocristallographique des composés  $\text{K}_2\text{PdCl}_{2.81}\text{Br}_{1.19}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_{2.64}\text{Br}_{1.36}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_{2.41}\text{Br}_{1.59}$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_{1.73}\text{Br}_{2.27}$  et  $\text{K}_2\text{PdCl}_{0.99}\text{Br}_{3.01}$ . Tous les composés cristallisent dans le même groupe spatial centrosymétrique  $P4/mmm$ . La maille quadratique ( $a \approx 7,3 \text{ \AA}$ ;  $c \approx 4,2 \text{ \AA}$ ) contient un atome de palladium, qui est positionné sur l'axe 4. Les ions  $[\text{PdX}_4]^{2-}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) plan-carrés sont désordonnés. Les distances Pd–X (2,348(2), 2,356(2), 2,362(2), 2,383(1) et 2,422(2) Å) sont comprises entre celle de Pd–Cl (2,313 Å) dans  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  et celle de Pd–Br (2,444 Å) dans  $\text{K}_2\text{PdBr}_4$ . **Pour citer cet article :** R. Welter et al., C. R. Chimie 5 (2002) 525–528 © 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

composés du palladium / complexes plan-carrés / solutions solides / structure cristalline / désordre chimique

## 1. Introduction

Il est bien connu que l'addition d'une solution de bromure à une solution acide de  $\text{PdCl}_4^{2-}$  permet la substitution progressive des ions chlorure  $\text{Cl}^-$  par les ions bromure  $\text{Br}^-$  et conduit à la formation de complexes plan-carré, de formule générale  $[\text{PdCl}_{4-x}\text{Br}_x]^{2-}$  [1].

Des spectres IR et Raman ( $700\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$ ) de la solution solide  $\text{K}_2\text{PdCl}_{4-x}\text{Br}_x$  ( $0 < x < 4$ ) à 300 K ont

été enregistrés et exploités récemment par Omrani et al. [2]. Une comparaison des données avec les résultats des calculs de champs de force de valence permet la mise en évidence d'ions  $[\text{PdCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$  centrosymétriques.

Ce présent travail, qui complète une étude préliminaire réalisée sur le composé  $\text{K}_2\text{PdCl}_{1.76}\text{Br}_{2.24}$  [3], a consisté, d'une part, à déterminer par diffraction des rayons X sur monocristal les structures cristallines des composés contenant 30 à 75% d'atomes de brome et,

\* Correspondance et tirés à part.

Adresse e-mail : welter@chimie.u-strasbg.fr (R. Welter).

d'autre part, à identifier si possible les espèces anioniques, en particulier la forme trans de l'ion  $[\text{PdCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$ .

## 2. Préparation des composés

Des quantités connues de  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  et  $\text{K}_2\text{PdBr}_4$  (Fluka Puris) ont été dissoutes dans une solution d'acide chlorhydrique ( $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ) jusqu'à l'obtention d'une concentration voisine de  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$  en  $\text{K}_2\text{PdX}_4$ , avec  $\text{X} = (\text{Cl}, \text{Br})$ . Les composés anhydres sont obtenus par évaporation complète, dans une étuve maintenue à  $80^\circ\text{C}$ , de solutions aqueuses de proportions molaires initiales en  $\text{K}_2\text{PdBr}_4$  égales à 30% (composé A), 35% (composé B), 40% (composé C), 57% (composé D) et 75% (composé E). De couleur jaune ocre à rouge brun, les cristaux obtenus sont ensuite conservés dans un dessiccateur, en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , afin d'éviter toute hydratation ultérieure.

## 3. Analyse radiocristallographique et résultats

Une première identification des composés A, B, C, D et E a été effectuée par diffraction de poudres sur quelques milligrammes d'échantillons à l'aide d'une chambre photographique (montage Debye–Scherrer). Les diffractogrammes obtenus s'apparentent à ceux de  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  [4] et de  $\text{K}_2\text{PdBr}_4$  [5], ce qui indique, pour les composés étudiés, une maille élémentaire quadratique (groupe spatial  $P4/mmm$ ). L'analyse structurale approfondie de chacun de ces composés a été effectuée par diffraction des RX sur un monocristal, préalablement collé dans un tube de Lindemann, puis monté sur un diffractomètre automatique, à savoir Enraf-Nonius CAD-4 pour le composé B et Nonius-Kappa CCD pour les composés A, C, D et E.

Tous les paramètres expérimentaux relatifs à ces études sont rassemblés dans le [Tableau 1](#).

En partant de l'hypothèse d'une isotypie structurale avec le composé  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  ([4], [Fig. 1](#)), les affinements

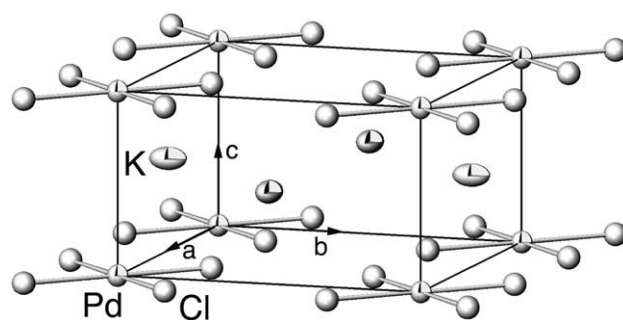


Fig. 1. Structure cristalline du composé  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  [4].

préliminaires des structures ont été menés à l'aide du logiciel SHELXL 97 [6], en prenant en compte l'agitation thermique isotrope et la variation du taux d'occupation des halogènes. Les facteurs de diffusion aux rayons X des atomes de chlore et de brome étant nettement différents, les affinements cristallographiques permettent de déterminer avec une bonne précision ( $\approx 10\%$ ) la formule cristallographique de chacun des composés.

Une correction semi-empirique de l'absorption a été réalisée systématiquement (logiciel SORTAV [7]). Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont libérés pour les atomes de potassium et de palladium lors des affinements terminaux. Ces derniers confirment sans ambiguïté que tous les composés étudiés cristallisent dans la structure type  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  : groupe  $P4/mmm$ , K :  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 2$  ; Pd :  $0, 0, 0$  ; Cl :  $x, x, 0$  ( $x \approx 0,23$ ) ;  $Z = 1$ . Les données cristallographiques (à l'exclusion des facteurs de structure) pour les composés B et D ont été déposées à la FIZ Karlsruhe Database sous les numéros de matériel de publication supplémentaire CSD 412599 ( $\text{K}_2\text{PdBr}_{1,43}\text{Cl}_{2,57}$ ) et 412600 ( $\text{K}_2\text{PdBr}_{2,31}\text{Cl}_{1,69}$ ). Des copies de ces données peuvent être obtenues gratuitement à l'adresse suivante : FIZ Karlsruhe, D-76012 Karlsruhe, Allemagne (télécopie : +49 7247 808 666 ; courrier électronique : [crysdta@fiz-karlsruhe.de](mailto:crysdta@fiz-karlsruhe.de)).

Les principales caractéristiques cristallographiques ainsi que les paramètres finaux des affinements pour les cinq composés étudiés sont regroupés dans les [Tableaux 2](#) et [3](#).

Tableau 1. Conditions expérimentales des collectes effectuées sur des cristaux de dimensions voisines de  $2 \times 2 \times 3$  ( $10^{-4}$  m),  $T = 290 \text{ K}$ .

Composé	A	B	C	D	E
Solution initiale	$\text{K}_2\text{PdBr}_{1,2}\text{Cl}_{2,8}$	$\text{K}_2\text{PdBr}_{1,4}\text{Cl}_{2,6}$	$\text{K}_2\text{PdBr}_{1,6}\text{Cl}_{2,4}$	$\text{K}_2\text{PdBr}_{2,3}\text{Cl}_{1,7}$	$\text{K}_2\text{PdBr}_{3,0}\text{Cl}_{1,0}$
$\lambda$	Mo $K\alpha$	Ag $K\alpha$	Ag $K\alpha$	Ag $K\alpha$	Mo $K\alpha$
$\theta_{\text{max}}$ ( $^\circ$ )	30,29	24,94	23,83	25,84	33,79
$h$	$0 \rightarrow 10$	$-2 \rightarrow 8$	$0 \rightarrow 10$	$0 \rightarrow 11$	$0 \rightarrow 11$
$k$	$0 \rightarrow 6$	$-4 \rightarrow 8$	$0 \rightarrow 7$	$0 \rightarrow 7$	$0 \rightarrow 7$
$l$	$0 \rightarrow 5$	$-1 \rightarrow 6$	$0 \rightarrow 5$	$0 \rightarrow 6$	$0 \rightarrow 5$
$I$ collectées uniques	223	236	224	296	268
$I > 2 \sigma(I)$	170	201	176	223	171
$\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	9,55	5,51	5,83	7,29	16,2

Tableau 2.  $K_2PdCl_{4-x}Br_x$  : principaux paramètres cristallographiques et résultat des affinements (groupe d'espace  $P4/mmm$  ; nombre de paramètres affinés :16).

Composé	A	B	C	D	E
Composition déduite de l'affinement	$K_2PdBr_{0,73}Cl_{3,27(4)}$	$K_2PdBr_{1,43}Cl_{2,57(4)}$	$K_2PdBr_{1,52}Cl_{2,48(4)}$	$K_2PdBr_{2,31}Cl_{1,69(4)}$	$K_2PdBr_{3,06}Cl_{0,94(4)}$
$a$ (Å)	7,148(1)	7,195(1)	7,211(1)	7,260(1)	7,340(1)
$c$ (Å)	4,170(1)	4,190(1)	4,201(1)	4,227(1)	4,275(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	213,06(7)	216,91(7)	218,44(7)	222,80(7)	230,32(7)
$x_X$	0,2322(2)	0,2334(2)	0,2338(3)	0,2338(3)	0,2333(2)
Goof	1,045	1,243	1,171	1,101	1,055
$R$ (%)	4,60	5,40	4,70	4,24	5,90
$Rw$ (%)	13,6	14,3	20,4	11,3	15,6
$\Delta\rho_{max}$ (e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> )	1,79	1,69	2,06	1,47	2,03
$B_K$ (Å <sup>2</sup> )	3,87(8)	3,40(8)	3,55(12)	3,39(6)	4,22(13)
$B_{Pd}$ (Å <sup>2</sup> )	2,02(5)	1,58(4)	1,77(5)	1,63(3)	2,27(7)
$B_X$ (Å <sup>2</sup> )	2,97(7)	2,67(6)	2,63(5)	2,61(5)	3,29(6)
Br : taux d'occupation	0,18(1)	0,36(1)	0,38(1)	0,58(1)	0,76(2)

Tableau 3. Distances Pd–X et K–X dans les solutions solides  $K_2PdCl_{4-x}Br_x$ .

Composé	A	B	C	D	E
Pd–X (Å)	2,347(2)	2,375(2)	2,385(2)	2,400(2)	2,422(2)
K–X (Å)	3,2812(4)	3,2998(4)	3,3074(4)	3,3291(4)	3,3665(4)

## 4. Commentaires et conclusion

Les résultats reportés dans le [Tableau 2](#) indiquent pour le paramètre  $a$  des valeurs comprises entre 7,075 Å ( $x = 0$ ) et 7,409 Å ( $x = 4$ ) et pour le paramètre  $c$  des valeurs comprises entre 4,112 Å ( $x = 0$ ) et 4,309 Å ( $x = 4$ ). Nous avons représenté sur la [Fig. 2](#), pour les composés étudiés, la valeur du paramètre  $a$  et du volume  $V$  de la maille quadratique en fonction du taux de substitution en ions  $Br^-$ . Dans les deux cas, l'évolution est linéaire et donc conforme à la loi expérimentale de Vegard, traduisant ainsi la dilatation du réseau cristallin induite par l'augmentation de taille entre les halogènes substitués. En outre, les taux de substitution  $x_{Br^-}/(1 - x_{Cl^-} + x_{Br^-})$  déduits des affinements sont en très bon accord (sauf pour l'échantillon A) avec les analyses chimiques initiales (A : 18%/30% ; B : 36%/35% ; C : 38%/40% ; D : 58%/57% et E : 76%/75%).

Les composés  $K_2PdCl_4$  et  $K_2PdBr_4$  sont des isotypes structuraux. Ils cristallisent dans le groupe centrosymétrique  $P4/mmm$ , avec une unité formulaire par maille élémentaire. Les ions isolés  $[PdX_4]^{2-}$  sont carré-plan, avec des angles X–Pd–X strictement égaux à 90°, puisque l'atome de palladium est situé sur l'axe 4. Ceci implique que les quatre sites halogénés se déduisent l'un de l'autre par symétrie. Cette organisation, qui se retrouve dans les composés quaternaires étudiés, exclut la mise en évidence par diffraction des rayons X (qui ne représentent pas une sonde locale) d'espèces intermédiaires, de type  $[PdClBr_3]^{2-}$ ,

$PdCl_2Br_2]^{2-}$ ,  $[PdCl_3Br]^{2-}$  ou  $[PdCl_2Br_2]^{2-}$  trans, puisque la substitution Cl/Br n'introduit pas de modification de la symétrie de réseau. Notre étude structurale montre en effet clairement que seuls les paramètres  $a$  et  $c$  sont affectés, le groupe spatial et le contenu atomique étant maintenus ( $P4/mmm$ ,  $Z = 1$ ). Ce comportement est donc différent de celui observé pour la solution solide  $KAuCl_{4-x}Br_x$ , où l'existence de l'entité  $[AuCl_2Br_2]^{2-}$  trans a été confirmée dans le composé  $KAuCl_{1,94}Br_{2,06}$  par analyse radiocristallographique de monocristaux [8]. Précisons que, si le complexe similaire  $[AuX_4]^{2-}$  plan-carré répond à la même géométrie de coordination ( $d^8$ ) que celle du complexe  $[PdX_4]^{2-}$ ,

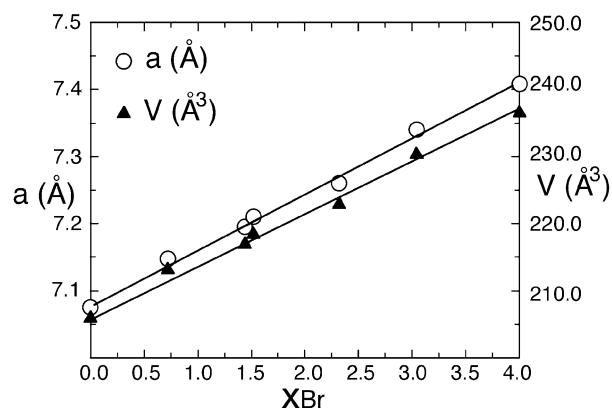


Fig. 2. Évolution de la valeur du paramètre  $a$  et du volume  $V$  en fonction de la substitution des ions chlorure par les ions bromure. Les valeurs de  $a$  ou  $V$  pour  $x = 0$  et  $x = 4$  sont issues des références [4] et [5]. L'ajustement par régression linéaire se fait avec un coefficient de corrélation de 0,99.

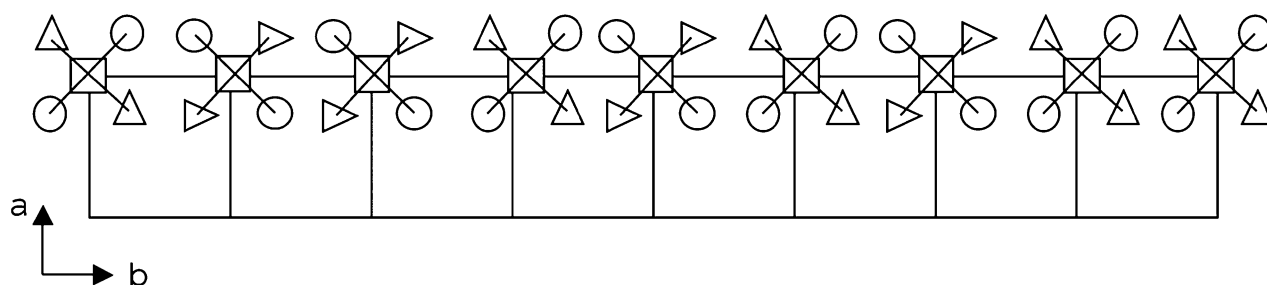


Fig. 3. Modèle d'assemblage possible des espèces  $[\text{PdCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$  trans dans un réseau quadratique (○ : atome Br ; △ : atome Cl ; □ : atome Pd).

les composés de la solution solide  $\text{KAuCl}_{4-x}\text{Br}_x$  cristallisent dans le groupe spatial  $P2_1/c$ , permettant, quant à lui, une mise en évidence de l'espèce trans, puisque chaque atome d'or se situe dans ce cas sur un centre de symétrie.

La présence de l'espèce  $[\text{PdCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$  trans dans la solution solide  $\text{K}_2\text{PdCl}_{4-x}\text{Br}_x$  ne peut cependant pas être infirmée par les résultats présentés dans cet article. En effet, les structures cristallines résultent probablement d'un assemblage d'espèces  $[\text{PdX}_x\text{X}'_{4-x}]^{2-}$ , de composition locale  $[\text{PdClBr}_3]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$ ,

$[\text{PdCl}_3\text{Br}]^{2-}$ , dont la symétrie de réseau est conservée, mais dont la symétrie moléculaire peut être modifiée. L'axe d'ordre 4 est toujours maintenu au niveau du réseau cristallin et le désordre intermaille (Fig. 3) ne génère pas de surstructure.

Pour conclure, ce travail met en évidence la complémentarité entre techniques de diffraction des rayons X et de spectroscopie dans l'étude du solide. Ainsi, pour la solution solide étudiée  $\text{K}_2\text{PdCl}_{4-x}\text{Br}_x$ , l'analyse réalisée par IR ou Raman [2] apporte une description au niveau moléculaire impossible à atteindre par diffraction X.

## Références

- [1] S.C. Srivatsava, L. Newman, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1506.
- [2] H. Omrani, R. Cavagnat, C. Sourisseau, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 56 (2000) 1645.
- [3] H. Omrani, R. Welter, R. Vangelisti, *Acta. Crystallogr. C* 55 (1999) 1970.
- [4] R.H.B. Mais, P.G. Owston, A.M. Owston, A.M. Wood, *Acta Crystallogr.* B28 (1972) 393.
- [5] D.S.J. Martin, J.L. Bonte, R.M. Rush, R.A. Jacobson, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 2538.
- [6] G.M. Sheldrick, SHELXL 97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [7] R.H. Blessing, *Crystallogr. Rev* 1 (3) (1987).
- [8] H. Omrani, R. Mercier, R. Vangelisti, *Ann. Chim. Sci. Mat* 24 (1999) 217.