

Darstellung und kristallographische Daten von Diamminzinkacetat, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OCOCH}_3)_2$

Von

Helga Mikler und J. Mikler

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 21. März 1974)

The Preparation and Crystallographic Data of Diamminezincacetate, $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OCOCH}_3)_2$

$\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OCOCH}_3)_2$ crystallizes from solutions obtained by dissolving ZnO in a methanolic solution of ammonium acetate. The pycnometrically determined density is 1.824 g cm^{-3} at 23°C . From X-ray rotation photographs the dimensions of the monoclinic unit cell, containing eight formula units, were found to be: $a = 11.64 \pm 0.05$, $b = 5.54 \pm 0.05$, $c = 23.28 \pm 0.05 \text{ \AA}$, $\beta = 93.6 \pm 0.5^\circ$. The probable space group is $\text{C}_2/m - \text{C}_{2h}^3$.

Methanolische Ammoniumacetatlösungen lösen neben einer Reihe anderer Oxide auch ZnO ¹. Aus diesen Lösungen scheiden sich Kristalle ab, welche auf Grund von chemischen Analysen als Diamminzinkacetat identifiziert werden konnten. Ephraim und Bolle² erhielten diese Verbindung durch Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreies Zinkacetat und Spacu und Voichescu³ durch thermische Zersetzung des Tetramminzinkacetats bei 0°C . In beiden Fällen^{2, 3} wurden die Ammoniak-Gleichgewichtsdrücke bestimmt. Andere Eigenschaften wurden bisher nicht untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird über die Bestimmung der kristallographischen Daten dieser Substanz berichtet.

Experimenteller Teil

Darstellung von Diamminzinkacetat

In einer Lösung von 21 g Ammoniumacetat (Merck, p. a.) in 60 ml Methanol (Merck, p. a.), welches ohne vorherige Trocknung verwendet werden kann, werden 6 g ZnO unter Erwärmen (Rückfluß) gelöst. Nach Beendigung der Reaktion (etwa 2 Stdn.) wird die noch heiße Lösung filtriert; sollte Kristallisation nicht spontan erfolgen, so kann mit Kristallen, die man vom Auslauf des Heißwassertrichters abkratzt, angeimpft werden. Nach Beendigung der Kristallisation wird die Mutterlauge abdekantiert

und das Produkt 3mal mit je 3 ml eiskaltem Methanol gewaschen. Die Kristalle werden zwischen Filtrierpapier trocken gepreßt; in einem Exsikator über Silicagel erreichen sie innerhalb 24 Stdn. Gewichtskonstanz; Ausb. 5,9 g.

Für Drehkristallaufnahmen geeignete Einkristalle lassen sich darstellen, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen die halbe Menge (3 g) ZnO einsetzt.

Tabelle 1. *Drehkristallaufnahme von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OCOCH}_3)_2$.
Drehung um [001]; Äquatorschichtlinie*

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber}	<i>d</i> _{gem}	<i>I</i>
200	5,82	5,82	5
110	4,98	4,92	3
310	3,18		
400	2,899	2,918	5
020	2,777	2,794	6
220	2,505	2,492	6
510	2,139		
420	2,004		
600	1,939	1,939	6
130	1,822	1,822	6
330	1,668		
710	1,588		
620	1,588	1,583	3
800	1,453	1,457	4
530	1,445		
040	1,384	1,384	5
240	1,346	1,346	5
820	1,285		
910	1,256		
440	1,251	1,251	3
1000	1,162	1,167	4
840	1,002		
550	0,999	1,001	4

Analysen. Eine Elementaranalyse ergab: C = 22,27% (ber.: 22,08%), H = 5,68% (ber.: 5,56%), N = 12,81% (ber.: 12,88%). Der Zinkgehalt wurde komplexometrisch⁴ bestimmt (30,06%, ber.: 30,05%). Aus den gleichen Einwaagen wurde auch der Ammoniakgehalt nach *Parnas* bestimmt. Das Molverhältnis Zn : NH₃ betrug im Mittel 1 : 2,01.

Dichte. Die Dichte wurde pyknometrisch mit Toluol als Sperrflüssigkeit bestimmt. Sie beträgt bei 23 °C 1,824 g cm⁻³.

Röntgenuntersuchungen. Alle Röntgenuntersuchungen wurden in Kameras vom Durchmesser 57,3 mm mit Cu/K_α-Strahlung auf einem Kristalloflex II (Fa. Siemens) durchgeführt. Für die Drehkristallaufnahmen standen eigens dafür adaptierte Kameras (Fa. Siemens) zur Verfügung.

Ergebnisse

Die Pulveraufnahmen waren äußerst linienreich und konnten nicht direkt indiziert werden. Nach einigen Fehlversuchen gelangen Drehkristallaufnahmen um die drei Achsen, woraus die Gitterkonstanten

Tabelle 2. Drehkristallaufnahme von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OCOCH}_3)_2$.
Drehung um $[001]$; Schichtlinie 1. Ordnung

hkl	d_{ber}	d_{gem}	I
001			
$20\bar{1}$	5,82		
201	5,47	5,40	3
$11\bar{1}$	4,92	4,82	9
$11\bar{1}$	4,82		
$31\bar{1}$	3,18	3,12	5
311	3,10		
$40\bar{1}$	2,918		
401	2,846		
021	2,743		
$22\bar{1}$	2,505	2,492	5
221	2,466		
$51\bar{1}$	2,159	2,129	5
511	2,110		
$42\bar{1}$	2,012		
421	1,979		
$60\bar{1}$	1,947		
601	1,908		
$13\bar{1}$	1,822	1,822	6
131	1,815		
$33\bar{1}$	1,673	1,668	5
331	1,657		
$71\bar{1}$	1,598	1,588	4
$62\bar{1}$	1,593		
711	1,573	1,573	4
621	1,573		
$80\bar{1}$	1,461		
$53\bar{1}$	1,449		
801	1,437	1,433	4
531	1,437		
041	1,384	1,381	4

berechnet wurden. Der Winkel β der monoklinen Elementarzelle konnte dann aus der Lage der $(11\bar{1})$ - und (111) -Reflexe berechnet werden.

In den Tab. 1 bis 3 sind die Ergebnisse der Drehkristallaufnahmen um $[001]$ (c -Achse) dargestellt. Tab. 1 bezieht sich auf die Äquatorschichtlinie, die Tab. 2 bzw. 3 auf die Schichtlinien 1. bzw. 2. Ordnung.

Die Reflexe für die Drehung um $[100]$ (a -Achse) bzw. $[010]$ (b -Achse) sind in den Tab. 4 bzw. 5 aufgeführt, und zwar jeweils für die Äquatorschichtlinien.

Tabelle 3. *Drehkristallaufnahme von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OCOCH}_3)_2$. Drehung um $[001]$; Schichtlinie 2. Ordnung*

hkl	d_{ber}	d_{gem}	I
$20\bar{2}$	5,45	5,45	5
202	4,92		
$11\bar{2}$	4,67		
112	4,52		
$31\bar{1}$	3,14		
311	3,03		
$40\bar{2}$	2,899	2,899	5
402	2,743		
022	2,695	2,695	6
$22\bar{2}$	2,466		
222	2,414	2,440	3
$51\bar{2}$	2,148		
512	2,046		
$42\bar{2}$	2,004		
422	1,947		
$60\bar{2}$	1,947	1,947	3
602	1,871		
$13\bar{2}$	1,808		
132	1,802	1,795	6
$33\bar{2}$	1,662		
332	1,635		
$71\bar{2}$	1,598		
$62\bar{2}$	1,593		
712	1,549		
622	1,549		
$80\bar{2}$	1,465		
$53\bar{2}$	1,449	1,453	3
532	1,421		
802	1,418	1,414	3
042	1,377	1,377	3

Daraus ergeben sich folgende Abmessungen der monoklinen Elementarzelle:

$$a = 11,64 \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad b = 5,54 \pm 0,03 \text{ \AA}, \quad c = 23,28 \pm 0,05 \text{ \AA},$$

$$\beta = 93,6^\circ, \quad V = 1497,1 \text{ \AA}^3.$$

Zusammen mit der exper. Dichte ($1,824 \text{ g cm}^{-3}$) folgt daraus, daß die Elementarzelle 8 Formeleinheiten $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OCOCH}_3)_2$ enthält.

Tabelle 4. *Drehkristallaufnahme von $Zn(NH_3)_2(OCOCH_3)_2$.
Drehung um $[100]$; Äquatorschichtlinie*

<i>hkl</i>	d_{ber}	d_{gem}	<i>I</i>	<i>hkl</i>	d_{ber}	d_{gem}	<i>I</i>
001				0211	1,679		
002	11,61			0014	1,662		
003	7,75	7,37	6	0212	1,588	1,588	6
004	5,82	5,67	5	0015	1,549		
005	4,67	4,62	5	0213	1,504		
006	3,86	3,80	9	0016	1,453	1,453	6
007	3,32	3,28	9	0214	1,423	1,425	5
008	2,899	2,882	9	040	1,384		
020	2,777			041	1,384		
021	2,743	2,760	6	042	1,374	1,377	5
022	2,695	2,695	6	0017	1,366		
023	2,589			043	1,363		
009	2,589	2,561	4	0215	1,353		
024	2,505	2,492	4	044	1,349	1,349	5
025	2,377	2,365	3	045	1,326		
0010	2,330			046	1,304	1,304	4
026	2,251	2,251	3	0018	1,292		
027	2,129			0216	1,285	1,285	4
0011	2,110	2,119	6	047	1,219		
028	2,004			048	1,251	1,251	3
0012	1,939			0217	1,226		
029	1,886			049	1,221		
0013	1,789	1,789	6	0410	1,190	1,190	4
0210	1,782			0218	1,169	1,169	4

Tabelle 5. *Drehkristallaufnahme von $Zn(NH_3)_2(OCOCH_3)_2$.
Drehung um $[010]$; Äquatorschichtlinie*

<i>hkl</i>	d_{ber}	d_{gem}	<i>I</i>	<i>hkl</i>	d_{ber}	d_{gem}	<i>I</i>
001				207	2,743		
002	11,61			208	2,743		
003	7,75	7,57	9	403	2,619		
200	5,82			405	2,619	2,604	9
004	5,82	5,75	7	009	2,589		
20 $\bar{1}$	5,82			404	2,478		
201	5,46	5,40	7	208	2,478	2,492	5
20 $\bar{2}$	5,46			406	2,478		
202	4,92	5,03	9	209	2,478		
203	4,92			405	2,330		
005	4,67	4,47	4	0010	2,330	2,330	9
203	4,39			407	2,330		
20 $\bar{4}$	4,39	4,39	9	209	2,262		

Tabelle 5 (Fortsetzung)

hkl	d_{ber}	d_{gem}	I	hkl	d_{ber}	d_{gem}	I
204	3,86			20 $\bar{1}0$	2,262		
006	3,86	3,86	7	406	2,199	2,199	6
20 $\bar{5}$	3,86			40 $\bar{8}$	2,199		
205	3,42			0011	2,100	2,100	4
20 $\bar{6}$	3,42	3,45	9	20 $\bar{1}1$	2,073		
007	3,32	3,32	6	2010	2,064	2,056	9
206	3,05			407	2,064		
20 $\bar{7}$	3,05	3,08	9	40 $\bar{9}$	2,064		
40 $\bar{1}$	2,918			60 $\bar{1}$	1,947		
008	2,899			602	1,947		
400	2,899	2,882	4	600	1,939		
40 $\bar{2}$	2,899			0012	1,939	1,931	4
401	2,846			408	1,939		
40 $\bar{3}$	2,846			40 $\bar{1}0$	1,939		
402	2,743			60 $\bar{3}$	1,931		
40 $\bar{4}$	2,743						
601	1,908			2015	1,545		
60 $\bar{4}$	1,908			4012	1,526	1,526	9
2011	1,908			608	1,526		
20 $\bar{1}2$	1,908	1,893	9	40 $\bar{1}4$	1,526		
602	1,871			60 $\bar{1}1$	1,526		
60 $\bar{5}$	1,871			609	1,465	1,461	5
603	1,829			80 $\bar{2}$	1,465		
60 $\bar{6}$	1,829	1,829	6	60 $\bar{1}2$	1,465		
409	1,822			4011	1,461		
40 $\bar{1}1$	1,822			80 $\bar{1}$	1,461		
0013	1,789	1,789	6	80 $\bar{3}$	1,461		
604	1,775			0016	1,453	1,449	5
2012	1,775			800	1,453		
60 $\bar{7}$	1,775	1,775	6	80 $\bar{4}$	1,453		
20 $\bar{1}3$	1,775			2015	1,449		
4010	1,714			20 $\bar{1}6$	1,449	1,418	5
605	1,714			4013	1,445		
40 $\bar{1}2$	1,714	1,714	6	801	1,437		
60 $\bar{8}$	1,714			805	1,437		
0014	1,662			802	1,418		
606	1,651			80 $\bar{6}$	1,418		
2013	1,651			6010	1,403	1,370	4
20 $\bar{1}4$	1,651	1,651	4	803	1,395		
609	1,651			804	1,370		
40 $\bar{1}3$	1,614	1,614	6	2016	1,370		
607	1,588			6011	1,356		
60 $\bar{1}0$	1,588			805	1,326	1,326	4
0015	1,549			806	1,307	1,307	4
2014	1,545						

Tabelle 6. Pulveraufnahme von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2(\text{OCOCH}_3)_2$

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber}	<i>d</i> _{gem}	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber}	<i>d</i> _{gem}	<i>I</i>
001				311	3,10		
002	11,61			31 $\bar{3}$	3,05		
003	7,75	7,57	9	206	3,05	3,08	3
004	5,82			20 $\bar{7}$	3,05		
200	5,82			116	2,995	2,995	9
20 $\bar{1}$	5,82	5,67	7	31 $\bar{4}$	2,918		
201	5,46			400	2,918		
20 $\bar{2}$	5,46	5,40	7	40 $\bar{1}$	2,918		
110	4,98			40 $\bar{2}$	2,899		
11 $\bar{1}$	4,92			008	2,899		
202	4,92			401	2,846	2,864	4
20 $\bar{3}$	4,92			313	2,846		
111	4,82	4,82	4	40 $\bar{3}$	2,846		
11 $\bar{2}$	4,67			11 $\bar{7}$	2,846		
005	4,67			020	2,777		
112	4,52			021	2,743		
203	4,39			402	2,743		
20 $\bar{4}$	4,39	4,39	10	204	2,743		
11 $\bar{3}$	4,31			404	2,743		
113	4,11	4,11	3	207	2,743		
11 $\bar{4}$	3,89			20 $\bar{8}$	2,743		
204	3,86			31 $\bar{5}$	2,743		
20 $\bar{5}$	3,86	3,86	10	022	2,695		
006	3,86			117	2,695	2,695	4
114	3,67			314	2,695		
11 $\bar{5}$	3,53			403	2,619		
205	3,42			023	2,604		
20 $\bar{6}$	3,42	3,42	6	009	2,589		
007	3,32			31 $\bar{6}$	2,589	2,561	6
115	3,32	3,30	3	11 $\bar{8}$	2,575		
310	3,18			220	2,505		
31 $\bar{1}$	3,18			22 $\bar{1}$	2,505		
11 $\bar{6}$	3,14			315	2,505		
024	2,505			225	2,159		
208	2,478			226	2,159		
20 $\bar{9}$	2,478			119	2,148		
404	2,478			510	2,139		
40 $\bar{6}$	2,478			027	2,129		
221	2,466			511	2,100		
22 $\bar{2}$	2,466			0011	2,100	2,101	4 diff
118	2,452			20 $\bar{11}$	2,073		
31 $\bar{7}$	2,427			2010	2,064		
222	2,414	2,440	6	407	2,064		
22 $\bar{3}$	2,414			40 $\bar{9}$	2,064		
025	2,377	2,365	3	226	2,047		

Tabelle 6 (Fortsetzung)

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber}	<i>d</i> _{gem}	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{ber}	<i>d</i> _{gem}	<i>I</i>
11 $\bar{9}$	2,341	2,330	6	318	2,038	2,012	6
316	2,341			028	2,004		
22 $\bar{4}$	2,341			11 $\bar{1}$	1,987		
405	2,330			60 $\bar{1}$	1,947		
407	2,330			60 $\bar{2}$	1,947		
0010	2,330			600	1,939		
209	2,262			0012	1,939		
20 $\bar{1}$ 0	2,262	408	1,939				
31 $\bar{8}$	2,262	40 $\bar{1}$ 0	1,939				
119	2,251	2,251	6	60 $\bar{3}$	1,931	1,893	6 diff
026	2,251			601	1,908		
224	2,251			60 $\bar{4}$	1,908		
22 $\bar{5}$	2,251			2011	1,908		
406	2,199			20 $\bar{1}$ 2	1,908		
40 $\bar{8}$	2,199			1111	1,908		
317	2,178			029	1,886		
51 $\bar{1}$	2,159	+ weitere 12 Linien					

Mit Hilfe der Einkristalldaten lassen sich auch die Pulveraufnahmen einwandfrei indizieren. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

Die Einkristallaufnahmen für die Drehungen um die *c*- bzw. *a*-Achsen weisen in den Äquatorschichtlinien (*0k0*)-Reflexe nur mit $k = 2n$ auf, und die (*h0l*)- bzw. (*hkl*)-Reflexe gehorchen den Bedingungen $h = 2n$ bzw. $h + k = 2n$. Daraus kann auf die Raumgruppe $C_2/m - C_{2h}^3$ geschlossen werden.

Herrn Dr. G. Sodek (Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien) danken wir für die Bereitstellung eines Rechenprogramms, mit dessen Hilfe ein Großteil der anfallenden Rechenarbeit durchgeführt werden konnte.

Literatur

- ¹ J. Mikler und H. Auer-Welsbach, Mh. Chem. **96**, 2019 (1965).
- ² F. Ephraïm und E. Bolle, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 644 (1915).
- ³ G. Spacu und P. Voichescu, Z. allg. anorg. Chem. **227**, 129 (1936).
- ⁴ J. Körbl, R. Příbil und A. Emr, Coll. Czech. Chem. Commun. **22**, 961 (1957).

Dr. Helga Mikler
 Institut für Anorganische Chemie
 Universität Wien
 Währinger Straße 42
 A-1090 Wien
 Österreich