

Über Zink-oxy-acetat

VON HORST-DIETRICH HARDT und FRITZ STAVENOW¹⁾

Inhaltsübersicht

Zink-oxy-acetat $Zn_4O(CH_3COO)_6$ ist in guter Ausbeute mittels einer Extraktionsmethode mit Benzol aus einer $Zn(CH_3COO)_2$ – ZnO -Mischung erhältlich. Diese liefert ein reines, kubisch kristallisierendes Produkt vom Schmelzpunkt 252° .

Seine Reaktionen in organischen Lösungsmitteln, mit wasserfreien Alkoholen und Wasser, und die thermische Zersetzung werden untersucht.

Ameisensäure fällt aus Lösungen von Zink-oxy-acetat in Chloroform ein nichtbasisches Zinkformat, welches fast vollständig alles Wasser im System binden kann.

Summary

Zinc-oxy-acetate $Zn_4O(CH_3COO)_6$ can be obtained in a good yield by extraction with benzene from a $Zn(CH_3COO)_2$ – ZnO -mixture. A pure, cubic crystallized product with a melting-point of 252° will result.

Its reactions in organic solvents, with anhydrous alcohols and water are studied, as well as the decomposition by heat.

Formic acid precipitates from solutions of Zinc-oxy-acetate in chloroform a non-basic Zinc-formate, which can absorb nearly completely all the water in the system.

1. Darstellung

Zink-oxy-acetat der Zusammensetzung $Zn_4O(CH_3COO)_6$ ist von AUGER und ROBIN²⁾ durch Sublimation von $Zn(CH_3COO)_2$ im Vakuum mit allerdings wenig befriedigender Ausbeute dargestellt worden.

Wir konnten die gleiche Verbindung nunmehr unter Vermeidung der Sublimation in etwa 18proz. Ausbeute erhalten, indem eine gesättigte Lösung von Zinkacetat nach Zusatz von Zinkoxyd zur Trockne gedampft und anschließend einer SOXHLET-Extraktion mit Benzol unterworfen wird.

220 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ werden mit 200 g Wasser auf 75 – 80° erwärmt. Zu der dann klaren Lösung gibt man 85 g ZnO , hält die Aufschlammung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bei 90° und dampft sie dann in einem Trockenschrank langsam zur Trockne ein, wobei das Gemisch bis zu 12 Stunden bei 150° verbleibt. Es wird nach dem Erkalten gepulvert und in einem SOXHLET-Apparat mit wasserfreiem Benzol extrahiert. Auch Chloroform ist als

¹⁾ Auszüge aus Diplomarbeit F. STAVENOW 1959.

²⁾ V. AUGER u. I. ROBIN, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **178**, 1546 (1924).

Extraktionsmittel verwendbar. Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Xylol ergeben in gleichen Extraktionszeiten weitaus geringere Ausbeuten. Äther, Aceton und wasserfreie Essigsäure sind nicht geeignet. Das Extraktionsprodukt ist nach Umkristallisation zu mehr als 99,5% rein.

Tabelle 1

$\frac{\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{ (Mol)}}{\text{ZnO (Mol)}}$	Ausb. in % $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ ber. auf $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ im Ansatz. Extraktions- mittel: Benzol
1,0	1,5
2,0	7,5
2,5	15,0
2,8	17,5
3,0	18,5
3,3	18,7

(Zn theor.: 41,4%; gef.: 41,1, 41,1, 41,0, 41,2%. CH_3COO^- theor.: 56,1%; gef.: 55,9, 55,9; 56,0, 55,9%.)

Tab. 1 orientiert über die Abhängigkeit der Extraktionsausbeuten vom Verhältnis $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ZnO}$ im Ansatz, woraus ersichtlich ist, daß das stöchiometrische Verhältnis 3:1 praktisch ein Optimum darstellt. Da die

Fähigkeit einer Zinkacetatlösung, überschüssiges Zinkoxyd zu lösen, mit der Temperatur und mit der Acetat-Konzentration ansteigt (vgl. Tab. 2 und 3), ergibt sich die Forderung, den Extraktionskuchen aus

einer bei 80° noch möglichst gesättigten Zinkacetatlösung zu bereiten.

Tabelle 2
Temperatur 22°

Konzentrat an $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in Mol in 100 ml H_2O	gelöstes ZnO in mMol
0,4	5,3
0,6	13,3
0,8	20,0
1,0	36,6

Es darf angenommen werden, daß sich unter den angegebenen Bedingungen Zink-Ionen mit feinverteiltem Zinkoxyd zum Aggregat $(\text{Zn}_4\text{O})^{6+}$ oder einem noch unbekanntem Prototyp davon vereinigen, so daß es

sich daraus erklärt, wenn schließlich das in einem Molekülgitter der Raumgruppe O_h^7 (vgl. Strukturaufklärung nach WYART³⁾) kristallisierende Zink-oxy-acetat mit Benzol extrahiert werden kann.

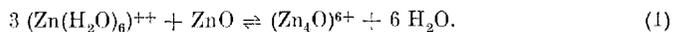
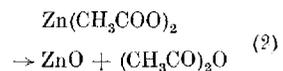


Tabelle 3

Temp. °C	gelöstes ZnO in mMol	
22	36,6	Ansatz: 100 ml kalt gesättigte $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung
40	44,5	
60	51,3	
78	54,6	

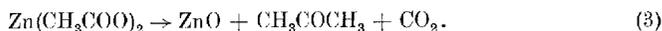
Daneben muß allerdings eine teilweise Zersetzung des Neutralacetats nach



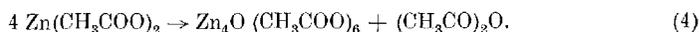
in Kauf genommen werden. Wir konnten

³⁾ J. WYART, Bull. Soc. franç. Minéralog. 49, 148 (1926).

uns davon überzeugen, daß eine solche thermische Zersetzung nach Gl. (2) bei 150° abläuft, während sie bei 300° zur bekannten Bildung von Aceton führt:



Da nach AUGER und ROBIN²⁾ jedoch Zink-oxy-acetat $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ während einer Vakuumsublimation des Neutralacetats $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ auftritt, muß das Oxyalz als Zwischenstufe der gelinden thermischen Zersetzung entstehen, etwa nach



Die geringen, in der Größenordnung von 2% liegenden Ausbeuten an Zink-oxy-acetat im Sublimationsverfahren erklären sich aus einer Neigung, sich unter Bildung von Zinkoxyd zu zersetzen. Aus Zink-oxy-acetat hinterbleibt nämlich bei Normaldruck in einer Thermowaage (System CHEVENARD) oberhalb 320°

a) beim schnellen Aufheizen (300°/h) etwa 43% ZnO,

b) bei langsamer Temperatursteigerung 150°/h 51,8% Oxyd, was in b) einer quantitativen Zersetzung entspricht.

Dieser Zersetzung entgeht das Zink-oxy-acetat in der Vakuum-Sublimation im Inertgasstrom nur zum geringen Teil.

So beruht die relativ gute Ausbeute beim Extraktionsverfahren, welches der Darstellung des Beryllium-oxy-acetats $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ nach BESSON und HARDT⁴⁾ ähnlich ist, letztlich darauf, daß man eine Totalzersetzung nach Gl. (2) vermeidet.

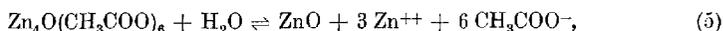
Es ist uns nicht gelungen, ein Zink-oxy-formiat oder Zink-oxy-propionat nach einem analogen Extraktionsverfahren oder durch Sublimation der Neutralsalze zu gewinnen.

2. Eigenschaften

Das nach dem Extraktionsverfahren gewonnene Zink-oxy-acetat kristallisiert in gut ausgebildeten Oktaedern von ziemlich gleicher Größe. Sein Röntgenstreubild (Pulveraufnahme mit Co-K α -Strahlung) ist identisch mit dem aus der Vakuum-Sublimation von Zinkacetat gewonnenen Produkt.

Es schmilzt bei $252 \pm 1^\circ$ [vgl. AUGER und ROBIN²⁾]: 248°].

Mit Wasser, in dem es als Innerkomplex unlöslich ist, erleidet das Zink-oxy-acetat bei Zimmertemperatur langsame, beim Erwärmen schnellere Hydrolyse:



und es kann röntgenographisch gezeigt werden, daß dabei keineswegs Zinkhydroxyd, sondern sofort Zinkoxyd auftritt. ($\text{TnZn}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} = 39^\circ$.)

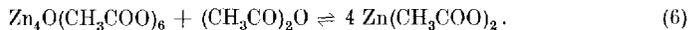
Über die Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, die zum Teil zur Umkristallisation verwendbar sind, orientiert Tab. 4.

4) J. BESSON u. H. D. HARDT, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 199 (1954).

Tabelle 4

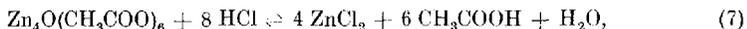
T °C	Benzol			Chloroform			Toluol		
	25	45	65	30	50	60	25	55	70
g in 100 ml	0,60	0,75	2,20	1,70	1,90	2,00	0,15	0,21	0,35

Mit wasserfreier Essigsäure und Essigsäureanhydrid setzt sich das Oxysalz in der Hitze zum Neutralsalz $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ um.



Methanol und Äthanol (Wassergehalt 0,05%) lösen das Oxysalz leicht, aber zersetzen es gleichzeitig in Zinkoxyd, das sich röntgenographisch nachweisen läßt, und Zinkacetat, so daß die Leitfähigkeit dieser alkoholischen Lösungen sich aus den verbliebenen Zink- und Acetat-Ionen ergibt. Beim vorsichtigen Eindunsten der alkoholischen Lösungen wird eine Kristallisation des $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ zunächst durch eine auftretende gallertartige Masse, die noch Alkohol einschließt, verhindert. Es liegen jedoch keine Anzeichen dafür vor, daß diese Lösungsmitelein Schlüsse mit der Oxysalzstruktur in Zusammenhang stehen.

Leitet man trockenen Chlorwasserstoff in eine Lösung von Zink-oxy-acetat in Chloroform, so erfolgt weitgehend Umsatz nach:



wobei das gebildete Zinkchlorid in Lösung bleibt, jedoch nach Abdampfen des Lösungsmittels als hygroskopischer, meist nicht acetatfreier Rückstand vorliegt.

Auf Zusatz einer äquimolaren Menge Ameisensäure fällt aus Lösungen von Zink-oxy-acetat in Chloroform quantitativ ein Zinkneutralformiat $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot \text{aq}$, welches fast das gesamte Wasser aus der Ameisensäure, dem Lösungsmittel und der Reaktion nach Gl. (8) einschließt.

Tabelle 5

%	Nieder-schlag	$\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ theor.	$\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ theor.
Zn	40,3	42,1	34,1
HCOO	55,5	57,9	47,0
H ₂ O	4,4	—	18,9

Wir fanden beispielsweise bei einem Wassergehalt von 4,4% im Formiatniederschlag nur noch 0,005% Wasser im Filtrat.



Tab. 5 vergleicht die gefundenen Werte für den Zink-, Formiat- und Wassergehalt der Fällung nach Gl. (8) mit den berechneten Werten für das Dihydrat und das wasserfreie Salz.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. J. Besson für Überlassung von Institutsmitteln und Einrichtungen.

Saarbrücken, Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1959.