

Kristallstruktur und Schwingungsspektren von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$

Crystal Structure and Vibrational Spectra of $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$

Harald Hillebrecht*, Gerhard Thiele, Alrik Koppenhöfer, Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg

Herrn Prof. Dr. E. Lindner zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1163–1168 (1994); eingegangen am 25. März 1994

Zinc Ammine, Perchlorate, Cubic Structure, Hydrogen Bonds, Vibrational Spectra

The title compound $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$ crystallizes in the space group $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ with $a = 10.240(1)\text{\AA}$. The crystal structure consists of tetrahedral $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$ cations and two non-equivalent ClO_4 anions with crystallographic T_d symmetry. The complex ions constitute an arrangement which is known from the Zintl phase MgAgAs . The $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$ cations are ccp packed with perchlorate anions in octahedral and tetrahedral voids. Whereas the ClO_4 ions centered at tetrahedral holes do not interact with the other lattice components, the perchlorate ions in the octahedral voids are connected with the ammine ligands by a hydrogen bonded three-dimensional network involving all their N, H, and O atoms. The repeating unit of this network is a $\text{N}_4\text{O}_4(\mu\text{-H})_{12}$ cube with $\text{N}-\text{H} = 1.19(2)\text{\AA}$ and $\text{O}\cdots\text{H} = 1.98(2)\text{\AA}$. Raman and IR spectra were recorded between 150 and 4000 cm^{-1} . All the expected internal modes of the complex ions could be detected and assigned. The crystallographically different ClO_4 anions have nearly the same vibrational spectra, only a slight splitting of two IR modes is observed.

Die Koordinations- und Strukturchemie des Zinks zeichnet sich dadurch aus, daß viele bei anderen zweiwertigen Metallen gut untersuchte Phänomene nicht oder nicht korrekt beschrieben sind. Ein klassisches Beispiel dafür ist der bis heute fehlende strukturanalytische Beweis für die Existenz des oktaedrischen Hexammin-Zink(II)-Komplexes. Wir haben deshalb begonnen, neben unseren Arbeiten zur bioanorganischen Chemie des Zinks auch „einfachen“ Fragen aus der Strukturchemie des Zinks nachzugehen. Da die Charakterisierung der komplizierten bioanorganischen Komplexe oft auf spektroskopischem Wege erfolgt, kommt dem Verständnis der Schwingungsspektren eine besondere Bedeutung zu.

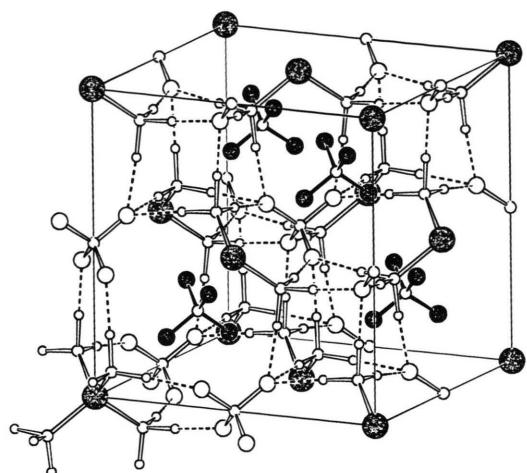
Die vorliegende Arbeit gibt hierfür ein Beispiel in Form der Strukturbestimmung von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$ und der vollständigen Zuordnung des Schwingungsspektrums. Diese Substanz wurde erstmals 1909 beschrieben [1]. Eine frühe röntgenographische Arbeit auf der Basis von Pulverdaten ordnet sie dem Fluorit-Strukturtyp zu

[2]. Später tauchen Strukturaussagen über sie hauptsächlich in schwingungsspektroskopischen Arbeiten auf [3]. Interpretationen der Schwingungsspektren basierten auf einem Strukturvorschlag für die Komplexionen, der 1935 von Pitzer [4] aus Laueaufnahmen abgeleitet wurde und sich im Verlauf unserer Untersuchungen als im wesentlichen zutreffend erwies. Zuletzt wurden ähnliche Verbindungen im Rahmen einer kurSORischen Serienuntersuchung der Kristalldaten von Verbindungen $\text{M}(\text{NH}_3)_4(\text{AB}_4)_2$ mit $\text{M} = \text{Co, Zn, Cd}$ und $\text{AB}_4 = \text{MnO}_4, \text{ReO}_4, \text{OsO}_3\text{N}$ erwähnt [5]. Es ist aber unseres Wissens noch keine vollständige Ein-kristallstrukturanalyse eines solchen Komplexsalzes mit $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Kation und tetraedrischen Anionen (inkl. ClO_4^- , BrO_4^- , BF_4^- etc.) beschrieben worden. Insbesondere wurde keine Analyse des H-Brückensystems für einen Tetramminkomplex durchgeführt.

Beschreibung der Struktur

Zur Datensammlung (siehe Experimentelles) standen sehr gute Kristalle von kubischer Symmetrie zur Verfügung. Dies ermöglichte die Lokalisierung aller beteiligten Atome und eine freie

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Vahrenkamp.

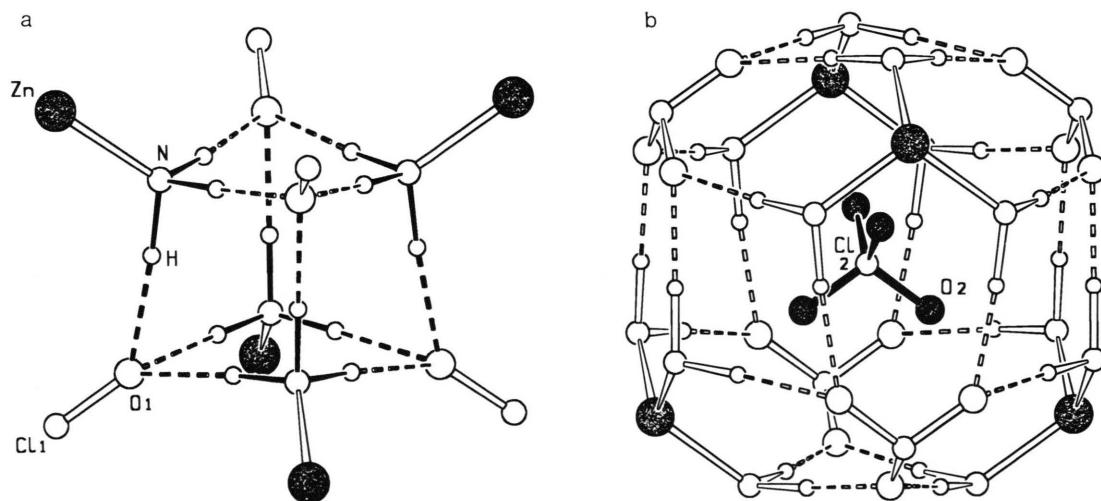
Abb. 1. Elementarzelle von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$.

Verfeinerung der Wasserstoffatom-Lagen und -Schwingungsparameter mit dem Ergebnis eines ungewichteten R -Werts von 0,038 für 17 Parameter und 193 unabhängige Reflexe.

Abb. 1 zeigt die Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$, die der Raumgruppe $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ angehört. In der Elementarzelle besetzen die komplexen Kationen $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ und Anionen ClO_4^- jeweils Lagen mit der Symmetrie T_d . Die Kationen auf den Ecken und Flächenmitteln sind

nach dem Motiv einer dichtesten Kugelpackung angeordnet. Die eine Hälfte der beiden kristallographisch unterschiedlichen Perchloratanionen besetzt die Oktaederlücken dieser Packung ($\text{ClO}_4(1)$ um $1/2, 0, 0$), die andere Hälfte Tetraederplätze ($\text{ClO}_4(2)$ um $1/4, 1/4, 1/4$), so daß die Positionen der Schweratome Zn und Cl der von der Zintl-Phase MgAgAs [6] bekannten Anordnung entsprechen.

Die Anordnung der Bausteine in der Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$ ist durch zwei bemerkenswerte Strukturmotive gekennzeichnet. Zum einen sind die Amminliganden so um die Zinkionen orientiert, daß jeweils vier N- und vier O-Atome der $\text{ClO}_4(1)$ -Gruppen in den Oktaederlücken nahezu einen Würfel bilden (Abb. 2a). Für die zwölf Kanten dieser N_4O_4 -Würfel stehen genau zwölf H-Atome der vier beteiligten NH_3 -Liganden für $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H}$ -Wasserstoffbrücken zur Verfügung. Auf diese Weise wird ein dreidimensionales Netz aus $\text{Zn}-\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{Cl}$ -Sequenzen aufgespannt, als dessen Ankerpunkt man das Perchloration im Zentrum der Elementarzelle ansehen kann. An diesem Netz sind die Zinkionen, alle Amminliganden und die Hälfte der Perchlorationen beteiligt. Das andere Strukturmotiv gruppert sich um die zweite Hälfte der Perchlorationen, welche ohne Verknüpfung mit ihren Nachbargruppen in den Zentren der Tetraederplätze der dich-

Abb. 2. Strukturelemente in $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$: a) $\text{N}_4\text{O}_4(\mu-\text{H})_{12}$ -Würfel. b) Polyeder um $\text{ClO}_4(2)$.

test gepackten Kationen sitzt. Sie sind so orientiert, daß die Cl_2O_2 -Bindungen auf Zn-Atome weisen. Das nahezu sphärische Polyeder um das nicht koordinierte Perchloration besitzt einen Durchmesser von *ca.* 8 Å und wird von 56 Atomen gebildet (Abb. 2b). Die nächsten Nachbarn von O₂ tauchen erst in einem Abstand von *ca.* 3 Å auf (O···H: 3,00(2) Å; O₂···N: 3,067(9) Å).

Die tetraedrische $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$ -Anordnung mit $\text{Zn}-\text{N} = 2,014(7)$ Å reproduziert die Ergebnisse aus den Strukturanalysen von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{I}_2$ [7] und $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{I}_3)_2$ [8]. Das Bemerkenswerte an den molekularen Verhältnissen in festem $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$ sind daher die $\text{N}_4\text{O}_4(\mu\text{-H})_{12}$ -Kuben und die Bindungsverhältnisse der Perchlorationen. In den würfelförmigen Inseln mit N–H···O-Brücken sind die N–H-Bindungen 1,19(2) Å und die O···H-Kontakte 1,98(2) Å lang. Die H–N–H-Winkel betragen 97(2)°, die H···O···H-Winkel 75(2)°. Der N···O-Abstand von 3,175(9) Å ist für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwar relativ groß, jedoch belegen die spektroskopischen und strukturchemischen Eigenschaften eindeutig die verbrückende Funktion der H-Atome. In der Verfeinerung der Kristallstruktur zeigt sich die Rigidität der $\text{N}_4\text{O}_4(\mu\text{-H})_{12}$ -Kuben an den geringen Standardabweichungen der beteiligten Abstände und Winkel, denen auch der relativ kleine Temperaturfaktor des Wasserstoffatoms von 0,077(2) entspricht. Die in die Kuben eingebundenen Perchloraat-Sauerstoffatome O₁ sind kristallographisch gut lokalisiert (geringe Standardabweichungen, niedrige Temperaturfaktoren). Die Sauerstoffatome O₂ der „freien“ Perchlorationen zeigen dagegen ihre mangelnde Fixierung im Gitter durch größere Standardabweichungen und deutlich höhere Temperaturfaktoren von 0,121(1) an. Dennoch liegen keine Hinweise auf eine Fehlordnung vor, wie sie sonst häufig für Perchlorationen beobachtet wird. Die Beanspruchung der „eingebundenen“ Sauerstoffatome durch je drei Wasserstoffbrücken vergrößert die Cl–O-Abstände auf 1,418(5) Å im Vergleich zu denen der „freien“ Perchlorationen (1,366(9) Å).

Die vorliegende Strukturanalyse interpretiert bezüglich der Amminliganden und der Perchlorationen Meßergebnisse anderer Autoren aus der Vergangenheit. Patil *et al.* [9] schlossen aus IR-Daten auf das Vorhandensein von H-Brücken. Müller *et al.* [10] beobachteten schwingungsspektrosko-

pisch Aufspaltungen von Valenz- und Deformationsbanden der Komplexanionen (ν_3 bzw. ν_4), wofür sie statische oder dynamische Verzerrungseffekte im Gitter verantwortlich machten. Dieser Befund wird aber nach den Ergebnissen der Strukturanalyse durch die unterschiedliche Natur der beiden Perchlorationen verständlich.

Schwingungsspektren

Auch wenn die Bereiche der Valenz- und Deformationsschwingungen der Komplexionen aus der Literatur bekannt sind, gibt es dennoch eine Reihe von Unklarheiten bei der Zuordnung. Unter Berücksichtigung der im Kristall vorliegenden Lagesymmetrie T_d zeigen die tetraedrischen Baueinheiten ClO_4^- und $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ jeweils vier Raman- ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$) und zwei IR-aktive Moden (ν_3, ν_4). Für die NH_3 -Liganden sind vier Schwingungen zu erwarten, die alle sowohl Raman-, als auch IR-aktiv sind [11].

In Tab. I sind die beobachteten Ramanspektren von 100–3600 cm⁻¹ und die IR-Daten im Bereich 200–4000 cm⁻¹ dargestellt und zugeordnet. Ausschnitte der Schwingungsspektren zeigt Abb. 3. Da die Massenverhältnisse günstig sind und sich die Aussagen von Raman- und IR-Spektren hervorragend ergänzen, ist die eindeutige und vollständige Zuordnung aller zu erwartenden Moden der Komplexionen möglich.

Die für Systeme mit H-Brücken charakteristische Verbreiterung der N–H-Valenzschwingungen ν_1 und ν_3 (IR: 3000–3600 cm⁻¹) weist darauf hin, daß trotz des relativ großen Abstandes N···O₁ die H-Atome eine Brückenfunktion ausüben. Auch die übrigen N–H-Banden (ν_4, ν_2 , „rocking“-Schwingung) sind recht breit. Die Aufspaltung der N–H-Valenzbanden im IR ist vermutlich auf Korrelationskopplung mit den über die H-Brücke koordinierten ClO_4^- -Anionen zurückzuführen.

Entgegen den Erwartungen aus der röntgenographischen Strukturanalyse sind die ClO_4^- -Anionen spektroskopisch kaum zu unterscheiden. Die vier dem Perchloraat zugeordneten Ramanbanden ($\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$) sind sehr scharf und weisen keine Schultern auf. Im IR-Spektrum zeigt die Cl–O-Valenzschwingung ν_3 um 1086 cm⁻¹ eine Verbreiterung mit Seitenbanden bei 1111 und 1143 cm⁻¹. Die ν_4 -Deformationsschwingung (626 cm⁻¹) besitzt bei 635 cm⁻¹ eine Schulter. Weitere Aufspal-

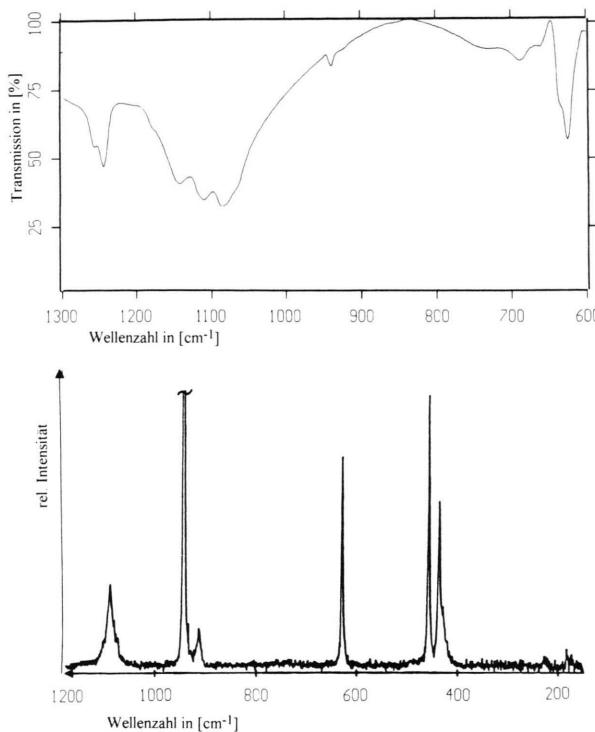


Abb. 3. Ausschnitt der IR- (oben) und Raman-Spektren (unten) von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$.

tungen oder zusätzliche Linien sind weder im IR- noch im Ramanspektrum zu beobachten, so daß die geringen Abweichungen im IR-Spektrum die einzigen Hinweise auf die unterschiedlichen Funktionen der ClO_4^- -Anionen sind. Die genannten Effekte wurden in sehr ähnlicher Form bereits von Müller [10] beschrieben und als Folge von dynamischen Effekten (Korrelationskopplung) oder Erniedrigung der Lagesymmetrie gedeutet.

Da keine Überlagerungen mit den Schwingungen der Anionen auftreten, können alle vier Moden der $\text{Zn}-\text{N}$ -Tetraeder zugeordnet werden. Die asymmetrische Valenzschwingung ν_3 erscheint im IR als scharfe Bande bei 426 cm^{-1} und taucht im Ramanspektrum als schwache Schulter der symmetrischen Valenzschwingung ν_1 bei 432 cm^{-1} auf. Die Deformationsschwingungen werden bei 218 cm^{-1} (ν_4 , IR) und 178 cm^{-1} (ν_2 , Raman) gefunden.

Die zusätzlichen Linien im IR bei 2023 cm^{-1} und 1399 cm^{-1} können als erlaubte Kombinationsschwingungen der intensiven ClO_4^- -Banden $\nu_1+\nu_3$ bzw. $\nu_1+\nu_4$ erklärt werden, die schwache

Tab. I. Schwingungsspektren von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$, Zuordnung der Moden.

Molekül	Mode	IR	Raman
NH ₃ -Ligand	ν_3, ν_d (E)	3323 vst, br	3366 m
	ν_1, ν_s (A ₁)	3245 m, sh 3191 w, sh 3157 vw, sh	3292 st
	ν_4, δ_d (E)	1692 vw, sh 1626 m, br	1606 vw
	ν_2, δ_s (A ₁)	1256 w, sh 1244 st	
	ϱ („rocking“)	734 vw, sh 689 w 661 vw, sh	
	ν_3, ν_d (F ₂)	1143 m, sh 1111 m, sh 1086 vst	1085 m
	ν_1, ν_s (A ₁)	939 w	940 vst
	ν_4, δ_d (F ₂)	635 m, sh 626 vst	624 st
	ν_2, δ_d (E)		453 st
	ν_1, ν_s (A ₁)		432 m
ClO_4^- :	ν_3, ν_d (F ₂)	426 st	424 w, sh
	ν_4, δ_d (F ₂)	218 m	221 vw
	ν_2, δ_d (E)		178 w
	$\nu_1 + \nu_3$	2023 w	
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$:	$\nu_1 + \nu_4$	1399 w	
	$\nu_3 + \nu_3$		909 w
Kombinationen von ClO_4^- -Moden:			

Raman-Bande bei 909 cm^{-1} als erste Oberschwingung von ν_2 .

Diskussion

Die Kristallstruktur von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$ kann auf unterschiedliche Weise beschrieben werden. Auf die Anordnung der voluminösen Komplexeationen nach dem Motiv einer kubisch dichten Packung wurde bereits eingegangen. Bei einer anderen Betrachtungsweise entsprechen die Positionen der Cl-Atome denen des Kohlenstoffs im Diamant. Die Komplexeationen besetzen eine der beiden möglichen Tetraederpositionen, die $\text{O}_4\text{N}_4(\mu\text{-H}_{12})$ -Würfel die andere. Dies ist, neben der Ausbildung des H-Brückensystems, der Grund

für die Differenzierung der Cl-Positionen. Schließlich kann die Struktur auch als doppelte Splitvariante von NaTl gesehen werden, wenn man die $\text{N}_4\text{O}_4(\tilde{\eta}\text{-H})_{12}$ -Kuben ebenfalls als Baugruppen zählt.

Überraschenderweise zeigen sich die röntgenographisch eindeutig nachgewiesenen Unterschiede der ClO_4^- -Ionen nicht signifikant in den spektroskopischen Eigenschaften. Die einzigen Hinweise sind Schultern bzw. eine leichte Verbreiterung der asymmetrischen Schwingungen ν_3 und ν_4 im IR-Spektrum, während die Ramanmoden ausgesprochen scharf sind. Offensichtlich wird die Bindungssituation in den Anionen durch die H-Brücken nur unwesentlich beeinflußt. Insbesondere für die symmetrischen Moden ν_1 und ν_3 scheint eine gegenseitige Kompensation der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse zu erfolgen.

Ungewöhnlich sind außerdem die Abstände innerhalb des Systems der H-Brücken. Während die starke Verbreiterung der N-H-Valenzbande im IR-Spektrum sowie die signifikante Fixierung des einen Perchlortions klare Hinweise auf das Vorliegen von H-Brücken sind, ist der N...O-Abstand mit 3,175 Å sehr groß. Der beobachtete Charakter des H-Brückensystems könnte als Kompromiß interpretiert werden zwischen der starken Neigung der H-Atome der Amminliganden zur Ausbildung von H-Brücken und der geringen Donorfähigkeit der Sauerstoffatome im ClO_4^- -Anion, die sich in der hohen Acidität der Perchlorsäure zeigt.

Zum Verständnis dieses neuartigen Typs eines hochsymmetrischen dreidimensionalen Gerüstes von Wasserstoffbrücken sollen weitere Untersuchungen an ähnlichen Amminkomplexen mit anderen Übergangsmetallkationen und Komplexanionen durchgeführt werden.

Experimentelles

Zur Synthese von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$ wurden 2 ml einer 25-proz. wäßrigen Ammoniaklösung zu 0,5 ml (0,5 mmol) einer 1 M wäßrigen Lösung von $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Im verschlossenen Kolben fielen nach ca. 2 h farblose Kristalle in Form von Tetraedern mit abgeschnittenen Ecken (Symmetrie T_d) aus. Die Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit, mit wenig Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

Die Ramanpektren wurden mit einem Doppelmonochromator-Spektrometer vom Typ U 1000 der Fa. JOBIN YVON mit einer spektralen Auflö-

sung von 1 cm^{-1} aufgenommen. Als Primärlichtquelle wurde die 514,5 nm-Linie eines Argon-Lasers der Fa. Spectra Physics vom Typ CW 164 verwendet. Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten ein FT-IR-Spektrometer des Typs IFS-25 der Fa. Bruker ($600\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$) und ein Perkin-Elmer IR-Spektrometer 783 ($200\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$). Die Proben wurden als KBr-Preßlinge vermessen. Die Auflösung betrug jeweils 2 cm^{-1} .

Für die Kristallstrukturanalyse wurden mit einer Weissenbergkamera Schichtaufnahmen angefertigt. Sie führten auf eine kubische Elementarzelle mit $a = 10,24 \text{ \AA}$. Die Auswertung der Auslösungsbedingungen und der Lauesymmetrie führten auf die möglichen Raumgruppen $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ bzw. $\text{F}\bar{4}3\text{m}$. Es wurden keine Hinweise auf eine Vergrößerung der Elementarzelle gefunden, wie sie Müller *et al.* [10] für ähnliche Verbindungen beschrieben haben. Die Vermessung eines Einkristalls mit dem Vierkreisdiffraktometer (Fa. Nonius, CAD4) lieferte für eine achtel Ewaldkugel 864 Meßwerte. Nach den üblichen Korrekturen und der Mittelung wurde ein Satz von 198 symmetrieeunabhängigen Reflexen erhalten. Die Suche nach einem Strukturmodell erfolgte in der Raumgruppe $\text{F}\bar{4}3\text{m}$, da nicht nur die E-Statistik auf eine nichtzentrosymmetrische Raumgruppe deutete, sondern auch für die Komplexionen die Lagesymmetrie T_d angenommen wurde. Die Positionen der Schweratome wurden über die im Programm SHELXS-86 [12] enthaltenen Patterson-Methoden gewonnen, die Lagen der übrigen Atome durch nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen. Auch die Koordinaten des H-Atoms waren auf diese Weise eindeutig zu bestimmen und wurden als freie Variablen verfeinert [13]. Die Verfeinerung in der Raumgruppe $\text{F}2\bar{3}$, die eine Abweichung des H-Atoms von der Spiegelebene erlaubt hätte, zeigte keine signifikanten Unterschiede, so daß die Raumgruppe $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ beibehalten wurde. Unter Verwendung von 193 Reflexen wurden R -Werte von $R = 3,79\%$ und $Rw = 3,65\%$ erhalten. Die Zeichnungen wurden mit dem Programm SCHAKAL 93 [14] erstellt. Weitere Daten zur Strukturbestimmung sind in Tab. II zusammengefaßt. Ortskoordinaten, Auslenkungsparameter sowie Abstände und Winkel sind in Tab. III und IV aufgeführt. Werte für die anisotropen Temperaturparameter, eine Liste der beobachteten Strukturfaktoren sowie weitere Angaben zur Strukturanalyse sind beim Fachinformationszentrum Karlsruhe D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Nummer CSD 58613 hinterlegt und können unter Angabe der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Daten zur Strukturbestimmung von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$.

Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$\text{F}\bar{4}3\text{m}$ – Nr. 216
Gitterkonstante	$10,240(1)\text{\AA}$
Volumen der Elementarzelle	$1073,7(2)\text{\AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten	4
berechnete Dichte	$2,056\text{ g/cm}^3$
Absorptionskoeffizient (MoK_α)	$2,82\text{ mm}^{-1}$
Kristallform	Tetraeder mit abgeschnittenen Ecken
Kristallgröße	$0,5 \times 0,5 \times 0,5\text{ mm}^3$
Meßbereich	$2-30^\circ\theta$
Scantyp	$\omega/2\theta$
Scanbreite	$0,80^\circ + 0,56 \tan\theta$
Zahl der Meßwerte	864
symmetrieeunabhängige Reflexe	198
verwendete Reflexe	193 mit $F > 2\sigma(F)$
Parameter	17
R/R_w -Werte	3,79% / 3,65%

Tab. III. Koordinaten und Temperaturparameter von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{equ}
Zn	4a	0	0	0	0,0249(2)
Cl1	4b	0,5	0	0	0,0232(4)
O1	16e	0,5800(3)	x	x	0,0488(5)
Cl2	4c	0,25	0,25	0,25	0,0278(4)
O2	16e	0,1730(5)	x	x	0,1213(11)
N	16e	0,8864(4)	x	x	0,0394(6)
H	48h	0,8934(20)	x	0,7703(22)	0,0773(23)

Tab. IV. Ausgewählte Abstände (in \AA) und Winkel (in $^\circ$) von $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{ClO}_4)_2$.

Zn–N	2,014(7)	N–Zn–N	109,48
Cl1–O1	1,418(5)	O1–Cl1–O1	109,48
Cl2–O2	1,366(9)	O2–Cl2–O2	109,48
N–H	1,19(2)	Zn–N–H	120(1)
N…O1	3,175(9)	H–N–H	97(2)
H…O1	1,98(2)	N–H…O1	178(2)
N…O2	3,067(9)	O1…H…O1	75(2)
H…O2	3,00(2)		

- [1] E. Salvadori, Gazz. Chim. Ital. **40**, II, 19 (1909).
- [2] G. Bøtker-Naess, O. Hassel, Skr. Akad. Oslo **1933**, No. 4, S. 19, zitiert in Gmelin, 8. Aufl., Erg.-Bd. **32**, S. 884 (1956).
- [3] K. H. Schmidt, A. Müller, Coord. Chem. Rev. **19**, 41 (1976).
- [4] K. S. Pitzer, Z. Kristallogr. **92**, 131 (1935). [5] A. Müller, I. Bösch, Z. Naturforsch. **26b**, 483 (1971), sowie darin zitierte Arbeiten.
- [6] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallk. **33**, 391 (1941).
- [7] T. Yamaguchi, O. Lindqvist, Acta Chem. Scand. **A35**, 811 (1981).
- [8] K. F. Tebbe, Z. Kristallogr. **153**, 297 (1980).

- [9] K. C. Patil, V. R. Pai Verneker, S. R. Jain, Thermochim. Acta **15**, 257 (1976).
- [10] A. Müller, I. Bösch, E. J. Baran, P. J. Aymonino, Mh. Chem. **104**, 836 (1973).
- [11] K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1978).
- [12] G. Sheldrick, Programm SHELXS-86, Göttingen (1986).
- [13] G. Sheldrick, Programm SHELXS-76, Cambridge (1976).
- [14] E. Keller, Programm SCHAKAL93, Freiburg (1993).