

wechselnder Druck ein, so daß die vollkommene Entfernung des freien Phosphors mit Sicherheit angenommen werden kann. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Den erhaltenen Mittelwerten entspricht das Verhältnis P:N = 1.0:1.057, so daß wohl kaum mehr ein Zweifel über die dem hier vorliegenden Nitride zukommende Formel PN bestehen kann.

Hinsichtlich seiner Unlöslichkeit und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien ähnelt PN dem schon mehrfach erwähnten P_3N_5 , ja es scheint das letztere in gewisser Hinsicht an Unangreifbarkeit noch zu übertreffen. So blieb es selbst bei mehrtägigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 180° im Einschmelzrohr unverändert, während P_3N_5 hierbei rasch quantitativ in Phosphorsäure und Ammoniak übergeht⁹⁾.

158. Erich Krause und Willy Fromm: Die Atomrefraktion des Zinks in seinen Dialkylverbindungen und die Reindarstellung gemischter Zinkdialkyle.

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 24. März 1926.)

Während man bis in die neueste Zeit an der Annahme einer Konstanz der Werte für die Atomrefraktion des Kohlenstoffs in homologen Reihen — gleiche Bindungsart natürlich vorausgesetzt — festhält¹⁾, haben die Untersuchungen der letzten Jahre gezeigt, daß die Atomrefraktion anderer Elemente in ihren Alkylverbindungen selbst in homologen Reihen keineswegs einen konstanten Wert besitzt. In der 4. Gruppe des Periodischen Systems erwiesen sich z. B. als sicher gesetzmäßigen Schwankungen unterworfen die Atomrefraktion des Siliciums²⁾, Zinns³⁾ und Bleies⁴⁾. Bei dem letztgenannten Element, dessen Atomrefraktion an besonders großem Material untersucht wurde, konnte die Abhängigkeit der Werte von dem Kohlenstoffgehalt der betreffenden primären Alkylverbindung sogar in Gleichungen gefaßt werden. Eben solchen regelmäßigen Schwankungen unterworfen ist die Atomrefraktion des Cadmiums⁵⁾ und Quecksilbers⁶⁾. Die erhaltenen Zahlen steigen hier wie auch bei den anderen bisher untersuchten Elementen mit steigender Kohlenstoffzahl der Alkylverbindungen regelmäßig an. Wir haben nunmehr auch das Zink in den Kreis unserer Arbeiten gezogen und auch hier wieder eine analoge Gesetzmäßigkeit auffinden können. Das Ansteigen der Werte für die Atomrefraktion des Zinks mit der Größe der Alkylgruppen läßt die umstehende Kurvenzeichnung deutlich verfolgen.

¹⁾ B. **36**, 317 [1903].

²⁾ vergl. indes F. Swarts, J. Chim. phys. **20**, 30 [1923]; C. **1923**, III 917; siehe auch K. Fajans und C. A. Knorr, B. **59**, 249 [1926].

³⁾ Bygdén, Ph. Ch. **90**, 243 [1915]; B. **50**, 1816 [1917]; G. Grüttner und E. Krause, B. **50**, 1561 [1917].

⁴⁾ E. Krause und M. Schmitz, B. **52**, 2158 [1919], sowie unveröffentlichte Untersuchungen.

⁵⁾ G. Grüttner und E. Krause, A. **415**, 338 [1918].

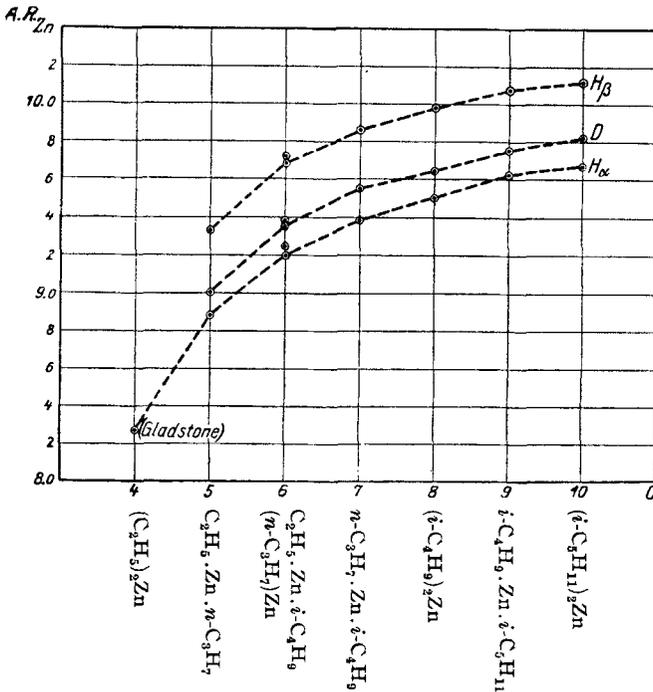
⁶⁾ E. Krause, B. **50**, 1816 [1917]. ⁹⁾ vergl. die folgende Mitteilung.

Verbindung	Siedepunkt		d_4 (Vak.)		t^1	d_4^{\dagger} (Vak.)	nH_{α}^{\dagger}
	t^0	bei mm					
$(C_2H_5)_2Zn$	16	9.5	8.0	1.245 ²⁾	8.0	1.245	1.4936 ²⁾
$(C_2H_5)Zn(n-C_3H_7)$	27	10	18.5	1.1558	17.0	1.1572	1.48511
$(n-C_3H_7)_2Zn$	48	10	20.2	1.1034	18.6	1.1049	1.48030
$(C_2H_5)Zn(i-C_4H_9)$	48	11	16.6	1.0861	16.6	1.0861	1.47142
$(n-C_3H_7)Zn(i-C_4H_9)^3)$	52	9	17.0	1.0465	15.9	1.0475	1.46601
$(i-C_4H_9)_2Zn$	55	10	16.5	1.0080	16.0	1.0085	1.45698
$(i-C_4H_9)Zn(i-C_6H_{11})$	84	11	18.1	1.0058	16.0	1.0078	1.46601
$(i-C_6H_{11})_2Zn$	102	10	19.0	0.9939	17.0	0.9958	1.46690

1) t = Temperatur, bei welcher die Brechung gemessen wurde; die nächste Spalte gibt

2) nach Gladstone, Soc. 59, 293 und 296 [1891]; die angegebenen Werte für die berechnet.

3) Für $(n-C_3H_7) \cdot Zn \cdot (i-C_4H_9)$ wurde auch nH_{γ} gemessen. $nH_{\gamma}^{15.9} = 1.48628$; Mol-



Für das Zinkdiäthyl wurde für die α -Linie⁷⁾ der Wert von Gladstone⁸⁾ eingetragen, der aus den Beobachtungsdaten für die n^2 -Formel umgerechnet wurde. Der Wunsch, die Reihe unserer Beobachtungsdaten durch die Dar-

7) Der Wert für $H\beta$ scheint falsch zu sein.

8) Soc. 59, 296 [1891]; C. 1891, I 909.

n_D^t	$n_{H_\beta}^t - n_{H_\alpha}^t$	Molekularrefraktion			Atomrefraktion des Zinks		
		H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$	H_α	D	$H_\beta - H_\alpha$
—	0.0205 ²⁾	28.847 ²⁾	—	1.010 ²⁾	8.271 ²⁾	—	0.683 ²⁾
I.48913	0.01416	34.054	34.293	0.843	8.880	9.004	0.445
I.48452	0.01399	38.967	39.259	0.965	9.196	9.352	0.497
I.47507	0.01327	39.013	39.272	0.937	9.242	9.365	0.469
I.46966	0.01269	43.759	44.053	1.020	9.391	9.529	0.480
I.46034	0.01183	48.474	48.782	1.080	9.508	9.640	0.471
I.46937	0.01162	53.187	53.517	1.135	9.623	9.757	0.455
I.47045	0.01141	57.826	58.203	1.209	9.663	9.825	0.460

die auf diese Temperatur umgerechneten spez. Gewichte.

Molekularrefraktion usw. wurden nach der Lorentz-Lorenzschen Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$

Refr. $H_\gamma = 45.386$; Atom-Refr. $H_\gamma = 10.169$.

stellung der Verbindungen mit ungeraden Kohlenstoffzahlen zu ergänzen, veranlaßte uns zu dem erfolgreichen Versuch, gemischte Zinkdialkyle rein darzustellen. Über gemischte Zinkdialkyle lagen bisher nur kurze Angaben von A. Job und R. Reich⁹⁾ vor, die keine Versuche zur Reindarstellung der Verbindungen unternahmen, nachdem sie gefunden hatten, daß sich die Körper analog den gemischten Quecksilberdialkylen¹⁰⁾ leicht in symmetrische Zinkdialkyle umlagern. Wir gewannen die Verbindungen wie die erwähnten Autoren aus Alkyl-zinkjodid¹¹⁾ und Alkyl-magnesiumhalogenid, trugen jedoch bei der Isolierung der Empfindlichkeit der Körper Rechnung, indem wir jede unnötige Erwärmung vermieden und auch die niedrig siedenden Glieder im Vakuum destillierten. Die erste Destillation, die zur Abtrennung der Verbindungen von den Magnesiumsalzen dient, wird zweckmäßig im Hochvakuum (Volmer-Pumpe) unter Kühlung der Vorlage mit flüssiger Luft vorgenommen, während die Fraktionierung des Rohproduktes zwecks Abtrennung der Kohlenwasserstoffe und der in geringer Menge entstehenden symmetrischen Zinkdialkyle sich am besten bei etwa 10 mm Druck (Ölpumpe) bewerkstelligen ließ, weil man hierbei die Siedepunkte gut beobachten kann. Die Vorlage wurde natürlich sinngemäß gekühlt und durch Einschaltung eines mit flüssiger Luft gekühlten Gefäßes der Druck konstant gehalten. Zur Handhabung der Verbindungen diente die von dem einen von uns schon bei den Cadmium-¹²⁾, Bor-¹³⁾ und Aluminium-alkylen¹⁴⁾ benutzte Arbeitsmethode. Die von Job und Reich¹⁵⁾ beobachtete baldige Abscheidung von metallischem Zink in den gemischten Zinkdialkylen, die diese Autoren einer besonderen Zersetzlichkeit gerade der gemischten Zinkdialkyle zuschreiben, trat nur auf, wenn die

⁹⁾ Bl. [4] 33, 1426 [1923]. ¹⁰⁾ S. Hilpert und G. Grüttner, B. 48, 906 [1915].

¹¹⁾ Aus Zink-Kupfer (Blaise, Bl. [4] 9, III), Jodalkyl und etwas Äther unter Vermeidung sonstiger Zusätze, die sich auch als überflüssig erwiesen.

¹²⁾ E. Krause, B. 50, 1819 [1917].

¹³⁾ E. Krause und R. Nitsche, B. 54, 2785 [1921].

¹⁴⁾ E. Krause und B. Wendt, B. 56, 469 [1923]. ¹⁵⁾ l. c.

Verbindungen durch Berührung der Dämpfe mit Gummi¹⁶⁾ oder spurenweisen Luft-Zutritt verunreinigt waren. Sie wurde dann auch bei den einfachen Verbindungen beobachtet.

Die reinen gemischten Zinkdialkyle gleichen in ihren Eigenschaften völlig den symmetrischen Verbindungen. Nach der Bestimmung der Konstanten, die möglichst bald nach der Darstellung vorgenommen wurde, verwendeten wir unser Material für die Entscheidung der Frage, ob und mit welcher Schnelligkeit sich die Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur in symmetrische Zinkdialkyle umlagern. Vom Äthyl-*n*-propyl-zink siedeten nach 8 Tagen noch $\frac{9}{10}$ beim richtigen Siedepunkt, vom Äthyl-*i*-butyl- und *n*-Propyl-*i*-butyl-zink nach 14 Tagen etwa die Hälfte, vom *i*-Butyl-*i*-amyl-zink nach 3 Wochen etwas weniger als die Hälfte. Bei der Umlagerung waren die Präparate meist völlig klar und farblos geblieben. Bezüglich des Verhaltens bei der Destillation unter Atmosphärendruck konnten wir bestätigen, daß hierbei ein erheblicher Teil in die symmetrischen Zinkdialkyle zerfällt. Auch lieferte ein Versuch, aus Äthyl-zinkjodid und Phenyl-magnesiumbromid Äthyl-phenyl-zink darzustellen, nur Zinkdiäthyl als Destillationsprodukt, weil selbst bei Anwendung von Hochvakuum die Temperatur bei der Destillation zu weit gesteigert werden muß.

In interessanterem Gegensatz zu der Unbeständigkeit der gemischten Zink- und Quecksilberalkyle steht die Stabilität der gemischten Alkylverbindungen der Elemente der 4. Gruppe des Periodischen Systems. Selbst die gemischten Bleialkyle, bei denen man noch am ersten eine Neigung zur Umlagerung vermuten könnte, sind, soweit sie primäre Alkoholradikale enthalten, scheinbar unbegrenzt haltbar. So stellten wir kürzlich fest, daß Präparate, die 10 Jahre lang in braunen Flaschen mit eingeschlifften Stopfen aufbewahrt worden waren, noch völlig scharf siedeten. Die Beobachtungen deuten aufs neue darauf hin, daß bei der Vierzahl der Liganden räumlich eine gegenseitige Stützung der Alkylgruppen erfolgt, die bei nur zwei nicht oder nur unvollkommen möglich ist.

Auf eine nähere Beschreibung unserer Versuche glauben wir verzichten zu können. Wir führen deshalb im Folgenden nur die Analysen der von uns neu dargestellten Verbindungen auf und verweisen bezüglich der Konstanten nebst den daraus errechneten Atomrefraktionen und -dispersionen auf die Tabelle auf S. 932/933.

Äthyl- <i>n</i> -propyl-zink, $C_2H_5 \cdot Zn \cdot n-C_3H_7$.	0.6548 g Sbst.:	0.7264 g $Zn_2P_2O_7$.
$C_5H_{12}Zn$ (137.47).	Ber. Zn 47.55.	Gef. Zn 47.58.
Äthyl- <i>i</i> -butyl-zink, $C_2H_5 \cdot Zn \cdot i-C_4H_9$.	0.7955 g Sbst.:	0.8007 g $Zn_2P_2O_7$.
$C_6H_{14}Zn$ (151.48).	Ber. Zn 43.16.	Gef. Zn 43.17.
<i>n</i> -Propyl- <i>i</i> -butyl-zink, $n-C_3H_7 \cdot Zn \cdot i-C_4H_9$.	0.5850 g Sbst.:	0.5339 g $Zn_2P_2O_7$.
$C_7H_{16}Zn$ (165.50).	Ber. Zn 39.50.	Gef. Zn 39.15.
<i>i</i> -Butyl- <i>i</i> -amyl-zink, $i-C_4H_9 \cdot Zn \cdot i-C_5H_{11}$.	0.7264 g Sbst.:	0.5729 g $Zn_2P_2O_7$.
$C_9H_{20}Zn$ (193.53).	Ber. Zn 33.78.	Gef. Zn 33.83.

¹⁶⁾ Man verwendet deswegen Destillationskolben mit langem Hals über dem Ansatzrohr und biegt das letztere in bekannter Weise.