

V. 1.0434 g Substanz (0.010657 Mol.), 11.9 mg Katalysator, 50 ccm Eisessig. Temperatur 31°, Barometerstand 753 mm, Überdruck 88 cm. Unter diesen Temperatur- und Druck-Bedingungen ist 1 Mol. Wasserstoff gleich 8.614×10^{-5} Mol.

Min.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ccm H ₂ ...	13	21	48	83	138	183	223	230	239	241	242

Zusammenfassung.

1) Die beiden geometrischen Isomeren des Phenyl-butadiens wurden nach der Adamsschen Methode katalytisch hydriert. Hierbei wird der Wasserstoff zuerst in 3.4-Stellung addiert und nicht in 1.4-Stellung, wie bei der Benutzung von Natrium-amalgam als Reduktions-Mittel. — 2) Die beiden geometrisch-isomeren 1-Phenyl- Δ^1 -butene wurden hergestellt. — 3) Die relativen Geschwindigkeiten der katalytischen Hydrierung der beiden Phenyl-butadiene wurden bestimmt; es ergab sich, daß das *cis*-Isomere schneller reduziert wird als das entsprechende *trans*-Isomere. — 4) Auch die Vinyl-acrylsäure wurde nach der Adamsschen Methode katalytisch hydriert; auch in diesem Falle wurde der Wasserstoff zuerst in 3.4-Stellung und nicht in 1.4- oder 1.2-Stellung addiert, wie bei der Anwendung von Natrium-amalgam als Reduktions-Mittel. — 5) Die relativen Geschwindigkeiten der katalytischen Hydrierung von Vinyl-acrylsäure in Methanol und Eisessig wurden bestimmt. Die Vinyl-acrylsäure wird schneller in Eisessig als in Methanol reduziert. — 6) Es wird eine Klassifikation der verschiedenen Reduktions-Mittel gegeben und ein Mechanismus beschrieben, mit dessen Hilfe man ihre verschiedenartige Wirkung interpretieren kann.

Chicago (Ill., U. S. A.).

116. E. Enk: Über rheniumchlorwasserstoffsäures Kalium.

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 28. Januar 1931.)

I. und W. Noddack, die Entdecker und ersten erfolgreichen Bearbeiter des Rheniums, schrieben in ihrer Arbeit über die Sauerstoffverbindungen dieses Elements¹⁾, daß milde Reduktionsmittel keine Einwirkung zeigen, stärkere, wie z. B. Zinkstaub und Schwefelsäure oder unterphosphorige Säure, die Lösung von HReO₄ bei Abwesenheit von Sauerstoff gelb färben, daß diese Färbung aber beim Schütteln mit Luft wieder verschwinde. Auch F. Kraus und H. Steinfeld²⁾ haben den Einfluß der verschiedensten Reduktionsmittel auf eine Lösung von Perrhenat untersucht und dabei festgestellt, daß auf Zugabe von Zink sich eine salzsaure Lösung von KReO₄ erst gelb, dann grüngelb, blauviolett und braunschwarz färbt, bis schließlich ein schwarzbrauner Niederschlag ausfällt, während die Lösung selbst wasserhell wird. Dieser Weg ermöglige, wie die genannten Autoren angeben, die Untersuchung der verschiedenen Oxydationsstufen des Rheniums. Dabei ist jedoch dem Reaktionsprodukt ein Schwermetall als Fremdkörper beigemischt, und die Unterbrechung der Reduktion im gegebenen Augenblick dürfte doch gewisse Schwierigkeiten bieten, wollte man auf solche Weise die Verbindungen niederer Wertigkeitsstufe rein darstellen.

Deshalb wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die, ausgehend von käuflichem Kaliumperrhenat, die Darstellung einer reinen, wohldefinierten Verbindung des Rheniums gestattet, bei der dieses Element in einer niedri-

¹⁾ I. u. W. Noddack, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **181**, 17 [1929].

²⁾ F. Kraus u. H. Steinfeld, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **193**, 385 [1930].

geren Oxydationsstufe auftritt. Es zeigte sich, daß beim Zusammenbringen von feingepulvertem $KReO_4$ (bezogen von den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall) mit ebenfalls im Achat-Mörser pulverisiertem Jodkalium und konz. HCl Jod in reichlicher Menge abgeschieden wird. Um einen Einblick in den Verlauf dieser Reaktion zu gewinnen, wurde das in Freiheit gesetzte Jod nach dem Verdünnen mit Wasser mittels Thio-sulfat-Lösung titriert. Die unternommenen Versuche ergaben immer einen Verbrauch von etwas mehr als 3 Äquiv. $Na_2S_2O_3$.

Sie wurden in der Weise ausgeführt, daß in einer 500-ccm-Flasche mit gut eingeschliffenem Stopfen eine genau eingewogene Menge $KReO_4$ und ca. 1 g KJ solange mit 100 ccm 36-proz. HCl in einem Wasserbade von 40 bis 50° erwärmt wurden, bis alles Salz in Lösung gegangen war. Nun kam die Flasche zur Kühlung in Eiswasser, der Inhalt wurde mit mindestens 300 ccm Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit 0.1-n. Natrium-thiosulfat-Lösung titriert.

0.0768 g Sbst.: 8.8 ccm $Na_2S_2O_3$. — 0.0842 g Sbst.: 9.5 ccm $Na_2S_2O_3$. — 0.1022 g Sbst.: 11.6 ccm $Na_2S_2O_3$.

Gef. 3.32, 3.27, 3.28 Äquiv.

Daß mehr als 3 Äquiv. Jod bei dieser Reaktion abgeschieden wurden, erklärt sich daraus, daß, wie schon Ditz und Knöpfelmacher³⁾ gefunden haben, bei der Einwirkung von konz. HCl auf KJ immer etwas Jod frei wird. Setzt man den bei Leerversuchen, die unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, ermittelten Jodwert in Rechnung, so findet man fast genau 3 Äquiv.

Da KJ von mit verd. Salzsäure angesäuertem $KReO_4$ nicht oxydiert wird, so ist es auf diese Weise nicht möglich, Kaliumperhenat jodometrisch zu bestimmen. Aber die Versuche wiesen wenigstens den Weg zur präparativen Darstellung von 4-wertigem Rhenium. Hierfür wurden 1 g $KReO_4$ und 2 g KJ , die in einer Reibschale fein zerrieben und innig gemengt waren, auf dem Sandbade solange mit konz. HCl erwärmt, bis alles ausgeschiedene Jod verdampft war; dabei erhielt man einen gelben, pulverigen Rückstand. Nach dem Einengen wurde dieser mit ca. 8 ccm 10-proz. HCl aufgenommen, abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat war meist durch geringe Mengen Rheniumjodid rot gefärbt und enthielt neben dem bei der Reaktion sich bildenden KCl noch etwas gelben Körper. Er konnte dadurch gewonnen werden, daß das gelöste KCl durch Zusatz von Alkohol ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingengt wurde.

Das gesammelte gelbe Reaktionsprodukt ließ sich aus 10-proz. HCl umkrystallisieren. War die salzsaure Lösung braun statt gelb gefärbt, was wahrscheinlich auf einen Gehalt an Rheniumchlorid zurückzuführen ist, so wurden einige Tropfen Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) zugefügt. Beim Erkalten schieden sich jeweils sehr gut ausgebildete, gelb-grüne, kubische Krystalle aus.

Diese wurden abgesaugt, mit etwas verd. HCl und Alkohol ausgewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Ihre qualitative Untersuchung ergab einen Gehalt an Kalium, Rhenium und Chlor, und zwar sind die beiden letzteren, wie aus den weiter unten angeführten Reaktionen hervorgeht, komplex gebunden.

³⁾ H. Ditz u. H. Knöpfelmacher, Ztschr. angew. Chem. 12, 1197 [1899].

Zur quantitativen Analyse wurde das im Exsiccator getrocknete Salz noch etwa 8 Stdn. im Trockenschrank auf 120° erwärmt. Dabei verlor es weder an Gewicht, noch änderte sich sein Aussehen. Der Gehalt an Rhenium ließ sich dadurch bestimmen, daß dieses durch Schmelzen mit Natriumperoxyd in Perrhenat übergeführt und nach der von W. Geilmann und A. Voigt⁴⁾ ausgearbeiteten Methode als Nitron-Perrhenat zur Wägung gebracht wurde. Für die Bestimmung von Kalium und Chlor wurde eine eingewogene Menge der Substanz in 50 ccm 10-proz. Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und die etwa 60° warme Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Dabei trat geringe Verfärbung ein, ohne daß Rheniumsulfid ausfiel. Seine Abscheidung erfolgte jedoch sofort nach Zusatz von 25 ccm 12-proz. Ammoniaks als feiner, schwarzer Niederschlag. Bei weiterem Erwärmen und Einleiten von H₂S ballte er sich zu großen Flocken zusammen, und nach dem Wegkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs ließ er sich leicht filtrieren und mit heißem Wasser auswaschen. Das Filtrat wurde nochmals mit H₂S gesättigt und erwärmt, wobei meist noch geringe Mengen Sulfid ausfielen. Bei der Oxydation des getrockneten Rheniumsulfids samt Filter mittels Na₂O₈ waren die gefundenen Perrhenat-Werte vielfach etwas zu niedrig, was wohl auf Verluste, die durch die äußerst heftige Reaktion bedingt sind, zurückgeführt werden muß. Aus der so von Rhenium befreiten Lösung konnte nach Zufügen von Salpetersäure das Chlor als Chlorsilber gefällt werden. Das überschüssige Silbernitrat wurde mit Salzsäure entfernt, das Filtrat zusammen mit noch etwas Schwefelsäure in der Quarzschale zur Trockne eingedampft und so das vorhandene Kalium als Kaliumsulfat gewogen.

Die derart durchgeführten Analysen ergaben für das gelbgrüne Salz eine Zusammensetzung entsprechend der Formel K₂ReCl₆.

0.1283 g Sbst.: 0.1516 g Nitron-Perrhenat. — 0.1781 g Sbst.: 0.2104 g Nitron-Perrhenat. — 0.2028 g Sbst.: 0.3660 g AgCl, 0.0728 g K₂SO₄. — 0.1988 g Sbst.: 0.3564 g AgCl, 0.0732 g K₂SO₄.

K₂ReCl₆. Ber. Re 39.04, Cl 44.57, K 16.39.

Gef. „ 39.06, 39.05, „ 44.64, 44.35, „ 16.11, 16.52.

Somit verläuft die Reaktion gemäß dem Schema: $KReO_4 + 3 KJ + 8 HCl = K_2ReCl_6 + 2 KCl + 3 J + 4 H_2O$.

Die Verbindung krystallisiert aus verd. Salzsäure, in der sie verhältnismäßig schwer löslich ist, in schön ausgebildeten, symmetrischen Oktaedern, über deren röntgenographische Untersuchung Hr. Prof. Steinmetz demnächst berichten wird. Beim trocknen Erhitzen im Röhrchen knisterte sie ähnlich dem KReO₄ und schmolz dann zu einem gelb-grünen Kügelchen, gleichzeitig verdampfte ein Teil. Die Farbe des Dampfes war gleich dem der festen Substanz gelb-grün. Infolge einer teilweisen Zersetzung desselben bildete sich an den kälteren Teilen des Rohres ein Beschlag von violetterm Oxyd. Nach I. und W. Noddack⁵⁾ liegt bei ihm das Verhältnis Re : O zwischen dem von ReO₂ und ReO₃. Dasselbe Oxyd wurde auch erhalten beim Behandeln der Substanz mit konz. Schwefelsäure. In der Kälte erfolgte keine Reaktion, doch schon bei schwachem Erwärmen konnte deutlich die Entwicklung von gasförmigem Chlorwasserstoff beobachtet werden. An einem mittels eines Glasstabes in das Reagensglas eingeführten Silbernitrat-Tropfen war die Bildung von Chlorsilber leicht wahrzunehmen. Gleichzeitig färbte sich die Schwefelsäure erst rotbraun und dann violett. Erwärmete man sie noch weiter, so verflüchtigte sich die violette Verbindung allmählich, die Säure entfärbte sich, und dabei trat, gut erkennbar, der Geruch von Schwefeldioxyd auf.

⁴⁾ W. Geilmann u. A. Voigt, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **193**, 311 [1930].

⁵⁾ I. u. W. Noddack, l. c.

In kaltem Wasser löst sich K_2ReCl_6 verhältnismäßig leicht. Nach spektrographischen Untersuchungen zeigte eine 0.0171-molar. Lösung nur Endabsorption im Rot und Violett. Beim langsamen Erwärmen einer ca. 3-proz. Lösung im Wasserbade verschob sich die Farbe bei 47° nach braungelb. Schon bei 52° erfolgte Trübung, und bei etwa 60° schied sich ein dicker, flockiger, braun-schwarz gefärbter Niederschlag ab, der sich rasch zu Boden setzte. Die überstehende Flüssigkeit reagierte jetzt gegen Lackmus stark sauer, während sie vorher neutrale Reaktion zeigte. Ammoniak, verd. Natronlauge und 5-proz. Soda-Lösung fällten schon in der Kälte diese dunkelfarbigen Flocken, die durch konz. Salzsäure wieder in Lösung gebracht werden konnten. Mit Überchlorsäure entstand sofort ohne Farbänderung Kaliumperchlorat. Kaliumferricyanid, Rhodankalium und Nitroprussidnatrium wirkten nicht ein; dagegen erzeugte Kaliumferrocyanid eine blutrote Färbung, diese Reaktion ist sehr empfindlich. Schwefelsäures Permanganat wurde nicht entfärbt, wohl aber oxydierte Perhydrol, allerdings erst nach Zugabe von Kalilauge.

Von sauren Reduktionsmitteln scheinen nach den bisherigen Erfahrungen schweflige und unterphosphorige Säure ohne Einwirkung zu sein, während bei Zusatz von Zink und Säure sofort Entfärbung eintrat. Die so erhaltene Lösung zeigte völlig veränderte Eigenschaften. Alkalische Reduktion dürfte wegen der Unbeständigkeit der Ausgangslösung in diesem Medium weniger in Betracht kommen.

Mit organischen Basen war in vielen Fällen die Bildung von sehr schön kristallisierenden Verbindungen festzustellen.

Trat hierin schon eine gewisse Verwandtschaft zur Platinichlorwasserstoffsäure zu Tage, so wurde diese noch deutlicher im Verhalten gegen gewisse Metallsalze. Silberacetat fällte aus einer gekühlten Lösung von K_2ReCl_6 in 20-proz. Essigsäure sofort das orangegefärbte Silbersalz. Es löste sich leicht in konz. Ammoniak und schied sich beim Verdunsten derselben in gut ausgebildeten Kristallen wieder ab. Das Vertreiben des NH_3 erfolgte bei Zimmer-Temperatur unter Ausschluß von Licht in einem trocknen Luftstrom. Beim Erwärmen der orangegefärbten Silbersalz-Fällung auf nur etwa 40° wurde die Farbe derselben immer dunkler, und durch Zugabe von Ammoniak konnte man jetzt keine klare Lösung mehr erhalten, vielmehr ging die Farbe des Niederschlags in dunkelgrau über, beim Erwärmen hellte sie sich etwas auf. Eine Analyse dieses Zersetzungsproduktes ergab ungefähr 89% Ag und 5.7% Re. Die gleiche graue Fällung entstand auch, wenn die oben erwähnte ammoniakalische Lösung erwärmt wurde. War die Fällung des Silbersalzes schon weitgehend verändert, so bewirkte NH_3 -Zusatz bisweilen sofortige Schwarzfärbung der Lösung, anscheinend infolge einer Reduktion zu Metall.

Die Einwirkung von Silberlösung auf K_2ReCl_6 beweist deutlich die komplexe Natur dieser Verbindung, und die erwähnte Empfindlichkeit gegen geringe Temperatur-Steigerung dürfte auf allmähliche Hydrolyse zurückzuführen sein. Von der analogen Verbindung des Platins ist ja die Tendenz zur Bildung komplexer Aquosäuren schon seit langer Zeit bekannt und z. B. von A. Miolati⁹⁾ einer ausführlichen experimentellen Bearbeitung unterzogen worden.

⁹⁾ A. Miolati, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **22**, 445 [1900].

Bedeutend beständiger als das Silbersalz sind die entsprechenden Verbindungen des Caesiums und Thalliums. Ersteres wurde in essigsaurer sowohl als in salzsaurer Lösung als kanariengelber, krystalliner Niederschlag erhalten. Daß die Fällung quantitativ verläuft und wirklich Cs_2ReCl_6 liefert, bewiesen die beiden folgenden Versuche:

Die Lösung einer genau eingewogenen Menge von rheniumchlorwasserstoffsäurem Kalium in 20 ccm 20-proz. Essigsäure wurde im Überschuß mit einer wäßrigen Lösung von Caesiumchlorid gefällt. Der sofort ausgefallene Niederschlag setzte sich nach kurzem Erwärmen klar ab. Er wurde durch einen Gooch-Tiegel filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1040 g Sbst.: 0.1446 g Cs_2ReCl_6 , ber. 0.1448 g.

Mit einer zweiten Probe, die in 10-proz. HCl gelöst war, wurde in gleicher Weise verfahren.

0.0868 g Sbst.: 0.1210 g Cs_2ReCl_6 , ber. 0.1209 g.

Das Caesiumsalz der Rheniumchlorwasserstoffsäure erwies sich als praktisch unlöslich in Wasser und verd. Säuren; auch beim Kochen erlitt es keine Hydrolyse, wohl aber vermochten Alkalien, es unter Bildung von braunen Flocken zu zersetzen.

Für die Fällung des Thallosalzes kam wegen der geringen Löslichkeit des TlCl nur Essigsäure als Medium in Betracht. Wie beim Caesiumsalz erfolgte auch hier die Fällung einer eingewogenen Menge K_2ReCl_6 mit Tl_2CO_3 , das in Essigsäure gelöst war, quantitativ.

0.0784 g Sbst.: 0.1328 g Tl_2ReCl_6 , ber. 0.1327 g.

Die Verbindung ist von rotbrauner Farbe, ebenfalls schwer löslich und durch Kochen mit Wasser nicht zu verändern, während verd. Natronlauge auch hier fast schwarze Flocken zur Abscheidung brachte.

Diejenigen Salze, die andere als die beschriebenen Metalle zum Kation haben, scheinen, nach den bisherigen Untersuchungen, mit größerer Löslichkeit ausgestattet zu sein. Doch dürfte ihre Gewinnung gelingen, wenn man von der freien Säure ausgeht. Die Darstellung derselben ist nach den bis jetzt erzielten Ergebnissen möglich. Denn die Lösung des gelben Oxydes Re_2O_7 in konz. Salzsäure oxydiert reichlich konz. Jodwasserstoffsäure zu Jod, und nach seinem Vertreiben konnte aus dieser Lösung ein Caesiumsalz gefällt werden, dessen Verhalten dem oben beschriebenen analog war.

Bestimmung des spezif. Gewichts: Sie erfolgte nach der zuerst von Davy angegebenen „Methode des Schwebens“. Dabei bot allerdings die Auffindung einer Flüssigkeit von genügend hoher Dichte gewisse Schwierigkeiten, denn wäßrige Salzlösungen mußten wegen der Löslichkeit des K_2ReCl_6 in Wasser von vornherein ausscheiden. Es wurde deshalb nach J. W. Retgers²⁾ Methylenjodid, CH_2J_2 , verwendet, dessen Dichte durch Zugabe von Jodoform noch erhöht wurde. Die auf solche Weise gefundenen Werte gaben für rheniumchlorwasserstoffsäures Kalium ein spez. Gewicht von 3.34 bei 15° .

Leitfähigkeits-Messung: Beim Verhalten des Kalium- und des Silbersalzes gegen Wasser ist die Neigung zur Hydrolyse bei Temperatursteigerung hervorgehoben wurden. Den Nachweis, daß eine wäßrige Lösung

²⁾ J. W. Retgers, Ztschr. physikal. Chem. 11, 328 [1893].

des K_2ReCl_6 bei gewöhnlicher Temperatur selbst in starker Verdünnung ziemlich beständig ist, lieferte die Messung ihrer Leitfähigkeit, bei der mich Hr. Dr. J. Strohmeir in dankenswerter Weise mit Rat und Tat unterstützte. Dieselbe wurde unter Anwendung von Wechselstrom bei 25^0 in einem Gefäß mit platinieren Platin-Elektroden ausgeführt, dessen Eichung mit 50 ccm einer 0.02-n. Kaliumchlorid-Lösung erfolgte. Die spezif. Leitfähigkeit dieses Salzes beträgt bei 25^0 $\kappa = 0.002765 \Omega^{-1}$. Sie ergab für das verwendete Gefäß eine Eigenkapazität von $C = 0.09001$. Zum Vergleich diente ein Widerstand von 100 Ohm.

Die Meßreihe selbst wurde mit 50 ccm einer genau $1/64$ -molar. Lösung begonnen. Diese wurde jeweils im Widerstands-Gefäß selbst verdünnt, und zwar so, daß mit einer auf „Aufnahme“ kalibrierten Pipette 25 ccm entnommen und dafür wieder die gleiche Menge Leitfähigkeits-Wasser mittels einer auf „Ausfluß“ graduierten Pipette zugefügt wurde. Das hierzu verwendete Wasser hatte eine spezif. Leitfähigkeit von $\kappa = 1.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$.

Nachfolgende Tabelle gibt in der ersten Reihe die untersuchten Verdünnungen, in der zweiten das Verhältnis der beiden Teile des Gefäßdrahtes und in der dritten das hieraus sich errechnende κ an, während endlich die vierte Vertikale die Äquivalent-Leitfähigkeit enthält.

v	a/1000-a	κ	Λv
n'_{32}	4.155	$3.47 \times 10^{-3} \times \Omega^{-1}$	119.7
n'_{64}	2.175	1.958	125.3
n'_{128}	1.123	1.011	129.3
n'_{256}	0.5773	0.5196	133.0
n'_{512}	0.2953	0.2658	136.1
n'_{1024}	0.1494	0.1345	137.7

Nach diesen Messungen betrug in einer n'_{1024} -Lösung die Äquivalent-Leitfähigkeit Λv $137.7 \Omega^{-1}$. Da bei 25^0 die Ionen-Beweglichkeit des K-Ions $74.6 \Omega^{-1}$ beträgt, so würde sich für das halbe $ReCl_6$ -Ion eine solche von 63.1 errechnen, also eine Zahl von ähnlicher Größe, wie sie für das $PtCl_6$ -Ion mit 62.7 gefunden wurde.

Weiter deuten obige Zahlen darauf hin, daß bei 25^0 das komplexe Anion des untersuchten Salzes selbst bei praktisch unendlicher Verdünnung keinen weiteren Zerfall unterliegt, denn die Differenz zwischen der Äquivalent-Leitfähigkeit einer n'_{32} - und einer n'_{1240} -Lösung beträgt $18 \Omega^{-1}$, sie ist somit etwas kleiner als z. B. die von $1/2 K_2SO_4$, welche unter den gleichen Bedingungen den Wert 24.8 hat. Würde bei 25^0 schon eine Spaltung des Anions eintreten, so wäre die dabei entstehende Salzsäure sicherlich bei der Messung der Leitfähigkeit zu erkennen. Ferner zeigt nach dem Ostwaldschen Gesetz diese Differenz von $18 \Omega^{-1}$ an, daß das Salz monomolekular gelöst ist.

A. Hantzsch hat bei seinen spektrographischen Studien über die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure⁶⁾ nachgewiesen, daß die Farbe dieser Salze soweit ungefärbte Kationen in Frage kommen, lediglich auf das komplexe Anion zurückzuführen ist. Beim K_2ReCl_6 ist dieses ebenfalls Träger des Farbcharakters. Zum Nachweis wurde die wäßrige Lösung des Salzes in

⁶⁾ A. Hantzsch, B. **41**, 1216 [1908].

einem Apparat, wie ihn Nernst zur direkten Ermittlung der Wanderungs-Geschwindigkeit angibt, mit einer Kaliumnitrat-Lösung von ungefähr gleicher Leitfähigkeit überschichtet. Beim Anlegen einer Spannung von 60 Volt war ReCl_6 als gefärbtes Anion gut zu erkennen. Dabei bildeten sich an der Berührungsfäche mit der kathodisch gebildeten Kalilauge die erwähnten dunkelbraunen Flocken, die wahrscheinlich Rheniumhydroxyd sind. Gleichzeitig bewies dieser Versuch, daß K_2ReCl_6 elektrolytisch dissoziiert nach: $\text{K}_2\text{ReCl}_6 \rightleftharpoons 2 \text{K}^+ + \text{ReCl}_6^{--}$.

Zusammenfassung.

Während sich nach I. und W. Noddack Rheniumdioxyd in saurer Lösung schnell zur 7-wertigen Stufe oxydiert, zeigt die vorliegende Arbeit, daß das 4-wertige Rhenium in komplexer Form recht beständig ist und in einer ganzen Reihe von Verbindungen aufzutreten vermag. Sie weist einen Weg, der einfach, rasch und dabei mit fast quantitativer Ausbeute das reine Kaliumsalz der Rheniumchlorwasserstoffsäure liefert, welches wie die übrigen Verbindungen des Typus $\text{Me(IV)}_2\text{Me(IV)}\text{X}_6$, soweit sie ebenfalls wasser-frei und schwerlöslich sind, in Oktaedern kristallisiert. Sein chemisches und, soweit möglich, auch sein physikalisches Verhalten wurde einer eingehenden Bearbeitung unterzogen. Diese zeigte, daß auch das jüngst entdeckte Element genau so, wie die meisten anderen 4-wertigen Metalle, in dieser Oxydationsstufe eine Halogenosäure bilden kann.

Die Versuche werden am hiesigen Institut fortgesetzt. Meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrat Prof. W. Manchot, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen für das große Wohlwollen und das rege, stets fördernde Interesse, das er mir und meiner Arbeit immer in so reichem Maße entgegenbrachte.

117. M. H. Palomaa und Arno Kenetti: Studien über ätherartige Verbindungen, IV.¹⁾: Synthese und synthetische Verwendung der 2-Halogen-äther.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 27. Januar 1931.)

I. Die 2-Halogen-äther vom Typus $\text{R.O.CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ nehmen unter den Halogen-äthern $\text{R.O.}[\text{CH}_2]_n\text{X}$ in bezug auf die Reaktionsfähigkeit eine Ausnahme-Stellung ein. Sie reagieren im allgemeinen sehr träge (relatives Reaktions-Minimum²⁾) und nicht selten in anomaler Richtung³⁾. Diese Tatsache und weiter der Umstand, daß die 2-Halogen-äther bisher keine leicht zugänglichen Körper waren⁴⁾, machen die ziemlich beschränkte synthetische Anwendung derselben verständlich. Wir haben nun gefunden,

¹⁾ Dritte Mittel.: B. 63, 3117 [1930].

²⁾ Palomaa, Dissertat. 1908; vergl. Karvonen, B. 42, 687 [1909]; Kirner, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 2746 [1926].

³⁾ z. B. ungesättigte Verbindungen bei der Einwirkung von Natrium oder Magnesium: Wohl u. Berthold, B. 43, 2177 [1910]; Grignard, Compt. rend. Acad. Sciences 138, 1048 [1904]; Hamonet, Bull. Soc. chim. Paris [3] 33, 515 [1905]; Swallen u. Boord. Journ. Amer. chem. Soc. 52, 652 [1930].

⁴⁾ vergl. Karvonen, B. 42, 687 [1909]; Ann. Acad. Scient. Fenn. Ser. A, 8, Nr. 7 [1912]; daselbst ausführliches Literatur-Verzeichnis; vergl. weiter die folgende Fußnote.