

Aufschwemmen in Methanol, wobei sich ersteres sehr langsam, KNO_3 aber schnell absetzte, getrennt werden konnte. Durch Ansäuern und Aufnehmen in Äther wurde reine Oxalsäure erhalten. Das zähe Säure-Gemisch aus methanol-löslichen Kaliumsalzen schied zunächst keine Krystalle ab. Nach dem Neutralisieren gab AgNO_3 in konz. wäßr. Lösung eine geringe Fällung. Die löslichen Ag-Salze wurden durch HCl zersetzt. Das Säure-Gemisch schied jetzt bei mehrwöchigem Stehen reichlich Krystalle aus. Diese waren in Chloroform fast unlöslich und wurden zur Reinigung mehrmals damit gewaschen. Sie schieden sich aus der Lösung in Äther, in dem sie ebenfalls ziemlich schwer löslich waren, auf Zusatz von Petroläther in derben Prismen ab, die bei $169-170^\circ$ unter Zersetzung schmolzen. Nach der Analyse lag eine Tricarbonsäure (V) vor.

4.800 mg Subst.: 8.740 mg CO_2 , 2.82 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 49.5, H 6.4. Gef. C 49.67, H 6.57.

Die Tricarbonsäure V wurde im Ölbad auf 170° erhitzt, wobei unter Aufblähen und Schmelzen H_2O -Abspaltung eintrat. Zwecks Vollendung der Reaktion wurde die Temperatur langsam bis 200° gesteigert. Das erstarrte Reaktionsprodukt schied sich aus ätherischer Lösung auf Zusatz von Petroläther in rechteckigen, winzigen Blättchen ab, die bei $145-146^\circ$ schmolzen.

5.070 mg Subst.: 10.035 mg CO_2 , 2.77 mg H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 54.0, H 6.0. Gef. C 54.03, H 6.11.

Wurde das Anhydrid VI einige Zeit in wäßriger Lösung erwärmt, so konnte durch Ausäthern wieder die ursprüngliche Säure V zurückgewonnen werden. Eine Mischung gleicher Teile der Tricarbonsäure V aus dem Lacton und der Säure III gleicher Zusammensetzung aus dem Methylester der Piperitolensäure schmolz bereits bei 140° unter Gasentwicklung, während die beiden Säuren, für sich erhitzt, wie oben angegeben, bei 161 bzw. 170° unt. Zers. schmolzen. Aus den Mutterlaugen der Tricarbonsäure konnte, wie bei der Oxydation des Piperitolensäure-methylesters beschrieben, durch Erhitzen mit alkohol. SO_4H_2 in geringer Menge der Ester der Isopropylbernsteinsäure gewonnen werden, der durch den Schmelzpunkt der freien Säure und deren Misch-Schmelzpunkt mit der früher erhaltenen gleichen Säure identifiziert wurde.

414. F. Krauss und H. Steinfeld: Zur Kenntnis der Verbindungen des 3- und 4-wertigen Rheniums. (Beiträge zur Chemie des Rheniums, III. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 11. September 1931.)

Vor einiger Zeit haben wir¹⁾ über die Möglichkeit der Reduktion von Lösungen des Kaliumperhenates im Hinblick auf die Darstellung von Komplexverbindungen der niedrigeren Wertigkeitsstufen des Rheniums und im Zusammenhange hiermit über einen Weg zur Reindarstellung von Verbindungen dieses Metalles berichtet. Die Versuche sind von Bristol, Ro-

¹⁾ Krauss u. Steinfeld, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **193**, 385 [1930], **197**, 52 [1931].

binson und Stoddart²⁾ fortgeführt und ausgebaut worden. Neuerdings hat E. Enke³⁾ Verbindungen des 4-wertigen Rheniums hergestellt.

Wir wollen nun heute über Versuche berichten, die uns, außer zu Bromosalzen des Re^{IV} , auch zu Verbindungen des dreiwertigen Rheniums geführt haben. Die Angaben von Enke haben wir nachgearbeitet und nach jeder Richtung hin bestätigen können. Als wir festes Kaliumperhenat und Kaliumjodid innig mischten, das Gemenge mit konz. HCl übergossen und dann erwärmten, gewannen wir bei weiterer Behandlung des Produktes nach der gegebenen Vorschrift ein gelbgrünes Salz, das sich als $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ erwies.

Die Analyse des Salzes — ebenso die der von uns hergestellten Verbindungen — führten wir allerdings anders aus als Enke. Wir erhitzen nämlich die Substanz unter Beobachtung der älteren Vorschriften von Krauss und Wilken⁴⁾ im Wasserstoffstrom. Den entweichenden HCl fingen wir in einer Lösung von Silbernitrat auf; den Rückstand wuschen wir gründlich aus, bestimmten im Filtrat das Chlor und eventuell das dazugehörige Alkalimetall und wogen gegebenenfalls das zurückbleibende Metall nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom. Diese Methode hat den Vorteil der Einfachheit in der Ausführung; außerdem erhält man sofort die Menge des an das Schwermetall gebundenen Chlors und des zu dem Alkalimetall gehörenden, sowie dieses selbst. Endlich kann auch das Schwermetall bei derselben Analyse zur Wägung gebracht werden, wodurch Zeit und Substanz gespart wird. Die Ergebnisse einer solchen Analyse zeigen weiterhin ohne weiteres die Wertigkeit des Schwermetalles, das Verhältnis der an dieses und an das Alkalimetall gebundenen Chlormengen und damit den Aufbau der Verbindung. Die Ergebnisse unserer Analysen stimmen mit denen von Enk innerhalb der Fehlergrenzen überein, so daß sie sich gegenseitig stützen.

Auf Grund der Erfahrungen, die F. Krauss und Mitarbeiter⁵⁾ bei der Reduktion von Verbindungen des Rutheniums und Osmiums mit Jodwasserstoff gesammelt haben, hatten wir zunächst eine Lösung von Kaliumperhenat mit konz. Säure behandelt und dann vorsichtig erwärmt. In Übereinstimmung mit den Angaben von Enk trat hierbei jedoch eine Reduktion des Perhenates nicht ein und somit auch keine Entwicklung von Jod. Als wir jedoch konz. Lösungen von KReO_4 und KJ mit konz. HCl längere Zeit kochten, trat Reaktion ein. Unter Jodabscheidung bildete sich zunächst in geringen Mengen das gelb-grüne $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ und dann ein gelb-orangefarbiges Salz. Dieselbe Verbindung erhielten wir, als wir, zunächst den Angaben von Enk folgend, ein Gemenge von festem KReO_4 und KJ mit konz. HCl übergossen, dann jedoch sofort stark bis zum Sieden erhitzen und hierdurch die Reduktionswirkung verstärkten. Erhöhten wir dann die Menge KJ bei einem weiteren Versuche, so fiel ein braunes Salz aus.

Die Analyse dieser braunen Verbindung haben wir wie beschrieben ausgeführt; sie ergab, daß die an Rhenium und an das Kalium gebundenen Chlormengen gleich groß waren und je 3 Atomen entsprachen. Die braune Verbindung ist also als das Kalium-hexachloro-rheniat, $\text{K}_3[\text{Re}^{\text{III}}\text{Cl}_6]$ anzusprechen. Aus der essigsäuren Lösung dieses Salzes haben wir dann mit Thalliumacetat das Thallium-hexachloro-rheniat, $\text{Tl}_3[\text{ReCl}_6]$, und mit Silbernitrat das Silber-hexachloro-rheniat, $\text{Ag}_3[\text{ReCl}_6]$, hergestellt.

Eine Verbindung, die allem Anschein nach gleichzeitig 3- und

²⁾ Bristol, Robinson u. Stoddart, Journ. chem. Soc. London 1931, 666.

³⁾ Enke, B. 64, 791 [1931].

⁴⁾ Krauss u. Wilken, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 137, 349 [1924], 148, 151 [1925].

⁵⁾ Krauss u. Wilken, loc. cit.; Krauss u. Kükenthal, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 132, 315 [1923], 136, 62 [1924], 137, 32 [1924].

4-wertiges Rhenium enthält, gewannen wir, als wir in der Wärme gesättigte wäßrige Lösungen von KReO_4 und KJ zusammengaben, konz. HCl hinzusetzten und einengten, nach längerem Sieden in Form eines gelb- bis orangefarbenen Krystallpulvers. Die Analysenwerte stimmen für eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{K}_4\text{Re}_2\text{Cl}_{11}$, liegen also genau zwischen den Werten für die Salze $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ und $\text{K}_3[\text{ReCl}_6]$. Dieselbe Verbindung entstand, als wir festes KReO_4 und KJ mischten und das Gemenge dann mit konz. Salzsäure stark erhitzen. Aus der essigsäuren Lösung des Salzes wurde mit Thalliumacetat eine gelbbraune Verbindung der Zusammensetzung $\text{Tl}_4\text{Re}_2\text{Cl}_{11}$ erhalten. Mit AgNO_3 entsteht ein gelbgraues Salz, das nicht analysiert wurde, wohl aber als die entsprechende Silberverbindung anzusehen ist. Über den Aufbau dieser Verbindungsreihe können wir Näheres heute noch nicht mitteilen; eine im Gange befindliche Untersuchung soll Aufklärung bringen. Voraussichtlich haben wir ähnliche Verhältnisse, wie bei dem von Walden⁶⁾ beschriebenen Salzen RbBr , FeBr_2 , 2FeBr_3 , $3\text{H}_2\text{O}$ und KBr , FeBr_2 , 2FeBr_3 , $3\text{H}_2\text{O}$.

Als wir bei Versuchen, die entsprechenden Bromide herzustellen, eine konz. wäßrige Lösung von Kaliumpererrhenat mit KBr und HBr zusammenbrachten, erhielten wir tief violette Krystalle, die jedoch nicht 3-wertiges Rhenium enthielten, sondern Kalium-hexabromo-rheneat, $\text{K}_2[\text{Re}^{\text{VI}}\text{Br}_6]$, darstellten. Durch Kochen von Thalliumpererrhenat mit konz. HBr gewannen wir dann ein weiteres Salz der bisher unbekanntenen Bromverbindungen des Rheniums, das Thallium-hexabromo-rheneat $\text{Tl}_2[\text{ReBr}_6]$, das ebenfalls 4-wertiges Rhenium enthält.

Wie wir bereits festgestellt haben, ist es auch möglich, Jodide herzustellen, so z. B. durch Erhitzen von TlReO_4 mit konz. HJ . Hierüber soll später berichtet werden.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und den Vereinigten Fabriken zu Leopoldshall danken wir für die Förderung der Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

1. $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$: Die gelbgrüne Verbindung wurde nach den Angaben von Enk (l. c.) hergestellt und auf die von uns beschriebene Weise analysiert.

$\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$. Ber. Cl an Re geb. 29.72. Cl an K geb. 14.86.

Gef. „ „ „ „ 29.49, „ „ „ „ 14.57.

2. $\text{K}_3[\text{ReCl}_6]$: Da bei dem Zusammengeben von Lösungen der Komponenten leicht Verbindung 4 entsteht, verfahren wir so, daß wir 4 g KReO_4 mit 8–10 g KJ innig zusammen verrieben, das Gemenge mit 60 ccm konz. HCl (spez. Gew. 1.18) übergossen und sofort so lange stark bis zum Sieden erhitzen, bis keine Joddämpfe mehr entweichen. Das entstandene Salz wurde aus der eingengten Lösung abfiltriert, mit etwa 15-proz. HCl schwach erwärmt, mit Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet.

$\text{K}_3[\text{ReCl}_6]$. Ber. Cl an Re geb. 20.60, Cl an K geb. 20.60.

Gef. „ „ „ „ 20.31, 20.42, „ „ „ „ 20.05, 20.24.

Das Salz erscheint in Form von kleinen, braunen Krystallen, die in Wasser löslich sind; beim Erwärmen der Lösung tritt unter Abscheidung von schwarz-

⁶⁾ Walden, Ztschr. anorgan. Chem. 7, 331 [1894].

braunen Flocken zwischen 80° und 100° Hydrolyse ein. Bei Hinzugabe eines großen Überschusses von Wasser zeigen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur Zersetzungs-Erscheinungen. Filtriert man den entstandenen Niederschlag ab, so gibt das Filtrat mit Thalliumacetat und Silbernitrat bräunliche Niederschläge.

3. $Tl_3[ReCl_6]$: Eine Lösung von Kalium-hexachloro-rheniat in starker Essigsäure wird mit einer konz. Lösung von Thalliumacetat versetzt. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abfiltriert, zuerst einige Male mit wenig Wasser und dann mit Alkohol gewaschen.

$Tl_3[ReCl_6]$. Ber. Cl an Rh geb. 10.50, Cl an Tl geb. 10.50, Re 18.40.
Gef. „ „ „ „ 10.25, 10.38, „ „ „ „ 10.75, 10.62, „ 18.18, 18.54.

Das Salz tritt in Form von dunkelbraunen Krystallen auf. Es ist in Wasser schwer löslich und erleidet, selbst beim Kochen mit Wasser, keine Hydrolyse.

4. $K_4Re_2Cl_{11}$: Gibt man zu 30 ccm einer in der Wärme gesättigten Lösung von $KReO_4$ 20 ccm einer fast gesättigten KJ-Lösung und 20 ccm konz. HCl, so scheidet sich beim Einengen nach einiger Zeit, neben geringen Mengen eines gelben Salzes, KCl ab. Man läßt die Lösung jetzt erkalten, filtriert den gesamten Niederschlag, der aus fast reinem KCl besteht, ab und engt das Filtrat bei 90° bis auf ca. 10 ccm ein. Der Niederschlag wird abfiltriert, in 15-proz. HCl erwärmt und wieder abfiltriert. Der Rückstand enthält jetzt, neben einem gelben Re-Salz, nur noch KCl, das durch häufiges Waschen mit 70-proz. Alkohol entfernt wird. Das gelborange aussehende Salz wird bei 120° getrocknet und analysiert.

Dieselbe Verbindung gewannen wir, als wir 2 g $KReO_4$ mit 2 g KJ innig verrieben und 50 ccm konz. HCl hinzu gaben. Das Gemisch wurde sofort stark erhitzt, und wir erhielten, nachdem alles Jod vertrieben und die Lösung bis auf ca. 10 ccm eingengt war, kein grünes, sondern jetzt ein gelb-orange aussehendes Salz, das abfiltriert, mit 15-proz. HCl gewaschen, wieder abfiltriert und dann mit Alkohol gewaschen wurde. Die Analyse zeigte, daß das Salz dieselbe Zusammensetzung hat wie die nach dem anderen Verfahren hergestellte Verbindung.

$K_4Re_2Cl_{11}$. Ber. Cl an Re geb. 27.03, Cl an K geb. 15.44.
Gef. „ „ „ „ 27.16, 26.96, 27.07, „ „ „ „ 15.09, 15.23, 15.29.

Die Zusammensetzung des vorliegenden gelben Stoffes erscheint uns eindeutig identifiziert, denn die angegebenen Analysen stammen nicht nur von verschiedenen Präparaten, sondern von den auf den beiden beschriebenen, verschiedenen Wegen hergestellten Salzen, die übrigens noch in ihrem Verhalten und in ihrem Aussehen vollkommen übereinstimmen.

Die Werte für die an das Rhenium gebundenen Chlormengen ergeben 3,5 Mole, d. h., sie liegen genau zwischen den Werten für die Komplexsalze $K_2[ReCl_5]$ und $K_2[ReCl_6]$, stimmen also für die Summenformel $K_4Re_2Cl_{11}$. Eine eingehende Untersuchung der Verbindung ist im Gange.

Das Salz stellt gelbe kleine Krystalle dar, die in Wasser leicht löslich sind. Die Lösung erleidet beim Kochen Hydrolyse; konz. Kaliumjodid-Lösung fällt aus ihr einen gelben Niederschlag.

5. $Tl_4Re_2Cl_{11}$: Wird erhalten in Form eines in Wasser schwer löslichen, gelb-braunen Krystallpulvers bei Hinzugabe von Thalliumacetat zu einer

essigsäuren Lösung des K-Salzes 4. Der Niederschlag wird zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und schließlich bei 120° getrocknet.

$Tl_4Re_2Cl_{11}$. Ber. Cl an Re geb. 15.71, Re 23.58.

Gef. „ „ „ „ 15.50, „ 23.41.

6. $K_2[ReBr_6]$: Als wir 20 ccm einer warm gesättigten Lösung von $KReO_4$ mit 5 g KBr und 20 ccm konz. HBr versetzten und dann stark einengten, entstand nach einiger Zeit ein tief violetter, in Wasser sehr leicht löslicher Niederschlag, der wie üblich behandelt und dann analysiert wurde.

$K_2[ReBr_6]$. Ber. Br an Re geb. 42.96, Br an K geb. 21.48.

Gef. „ „ „ „ 40.50, „ „ „ „ 22.43.

Das Salz war durch einen schwer löslichen Stoff etwas verunreinigt. Auch die Analyse zeigt dies, deren Werte mit Differenzen zwischen 1–2.5% nicht voll befriedigen. Trotzdem dürfte kein Zweifel bestehen, daß die erhaltenen tief violetten, leicht löslichen Krystalle das Kalium-hexabromorheneat darstellen.

7. $Tl_2[ReBr_6]$: Wir haben diese Verbindung nicht durch Zusammengeben einer Lösung der soeben beschriebenen und Thalliumacetat hergestellt, sondern wir erhitzten festes Thalliumperheneat mit einem Überschuß von konz. HBr (spez. Gew. 1.75) längere Zeit zum Sieden, bis die Reaktion beendet war und die Entwicklung von Bromdämpfen aufgehört hatte. Zu der stark eingengten Lösung gibt man nunmehr so lange Wasser hinzu, wie der entstehende Niederschlag sich vermehrt. Dieser wird abfiltriert, nacheinander mit Wasser und Alkohol gewaschen und dann bei 120° getrocknet: Violette Krystalle.

$Tl_2[ReBr_6]$. Ber. Br an Re geb. 29.77, Re 17.35.

Gef. „ „ „ „ 29.45, „ 17.74, 17.46.

Die Verbindung ist in Wasser und verd. Säuren sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in heißer konz. HCl.

415. W. Frey und E. Elöd:

Über das Verhalten des Zinkchlorids bei der Cellulose-Veresterung¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 2. September 1931.)

Die Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der Cellulose-Formylierung durch E. Elöd und Mitarbeiter^{1a)} zeigte, daß die Veresterung der Cellulose bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff wesentlich rascher verlief, als es rein additiv aus den Einzel-Reaktionsgeschwindigkeiten mit jeweils nur einem Katalysator (Zinkchlorid oder Chlorwasserstoff) zu erwarten war. Eine Erklärung hierfür schien durch Bildung von „Ansolvosäuren“ zwischen Zinkchlorid und Ameisensäure oder Salzsäure im Sinne der Befunde von Meerwein²⁾ gegeben zu sein.

¹⁾ Die Ergebnisse der hier mitgeteilten, 1927—1928 ausgeführten Versuche wurden auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Frankfurt 1930 vorgetragen.

^{1a)} Dissertat. F. Schmidt, Karlsruhe 1926; Diplomarbeit W. Frey, Karlsruhe 1926, Dissertat. W. Frey, Karlsruhe 1928; Diplomarbeiten A. Schrodt u. P. Struck, Karlsruhe 1930. ²⁾ A. 455, 227 [1927]; vergl. auch Hess, Chem. d. Cellulose [1928], S. 387.