

von 100 ccm Äther 5-mal mit je 10 ccm Eiswasser gewaschen. Rückstand nach Trocknen und Verdampfen des Äthers im Hochvakuum fraktioniert:

Sdp. (Volmer-Pumpe)	Destillat g	Brom-Bestimmung			$\alpha_D$ 1-dm-Rohr
		mg Subst.	mg AgBr	% Brom	
72—74°	0.6	—	—	—	— 9.60°
74°	2.3	10.860	0.990	3.88	— 10.76°
—108°	0.6	11.650	1.530	5.59	— 14.00°

Nach dem Halogen-Wert sind in 2.9g<sup>30)</sup> 0.4 g Brom-bernsteinsäure-ester vorhanden, d. s. 6% der theoretischen Ausbeute. Aus den Drehwerten ergibt sich, daß der gebildete Brom-bernsteinsäure-ester optisch aktiv ist.

Ein Parallelversuch ohne Diazo-essigester lieferte eine Ausbeute, die der des Versuches 4A entsprach.

#### 5. Drehwerte von Asparaginsäure-diäthylester in Diazo-bernsteinsäure-diäthylester. Schichtdicke: 5 cm.

Diazo-bernsteinsäure- diäthylester g	Asparaginsäure- diäthylester g	$\alpha_D$
1.000	—	+0.75
0.983	0.017	+0.64
0.944	0.056	+0.43
0.916	0.084	+0.35
0.854	0.146	+0.12
0.831	0.169	0.00
—	1.000	—4.70

#### 477. W. Manchot, H. Schmid und J. Düsing: Über 3-wertiges Rhenium und sein Verhalten bei der Oxydation (Vorläufige Mittel.).

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

(Eingegangen am 9. November 1931.)

Wegen der Beziehungen des Rheniums zu Mangan und zur Platingruppe schien es mir im Zusammenhang mit meinen Arbeiten über Oxydationsvorgänge, sowie über 1-wertiges Mangan<sup>1)</sup>, Ruthenium<sup>2)</sup>, Platin<sup>3)</sup> und Palladium<sup>4)</sup> von Interesse, den unteren Wertigkeitsstufen des Rheniums nachzugehen. Ich hatte deshalb meinem Assistenten und mehrfachen Mitarbeiter Enk vorgeschlagen, in dieser Richtung in selbständiger und selbstverantwortlicher Arbeit Versuche anzustellen. Enk hat daraufhin den Schlüssel für einen erfolgreichen Abbau des Kaliumpererrhenats gefunden<sup>5)</sup>.

<sup>30)</sup> Die erste Fraktion, die noch Brom-essigsäure-ester enthalten haben kann, blieb unberücksichtigt.

<sup>1)</sup> Manchot u. Gall, B. 60, 191 [1927], 61, 1135 [1928].

<sup>2)</sup> Manchot u. Enk, B. 63, 1635 [1930].

<sup>3)</sup> Manchot u. Lehmann, B. 63, 2775 [1930].

<sup>4)</sup> Manchot u. H. Schmid, B. 63, 2782 [1930]. <sup>5)</sup> Enk, B. 64, 791 [1931].

Durch ein hierfür noch nicht probiertes Reduktionsmittel, nämlich rauchende Salzsäure + Jodkalium, gelang ihm die Gewinnung der Verbindung  $K_2ReCl_6$ , welche nächst dem Dioxyd  $ReO_2$ , das schon die Rhenium-Entdecker I. und W. Noddack beschrieben haben, die erste genau definierte Verbindung des 4-wertigen Rheniums ist.

Die Versuche von Enk sind im hiesigen Institut fortgesetzt worden, wie in Enks Arbeit angekündigt war, und zwar mit Enks Einverständnis, welcher an der eigenen Fortsetzung verhindert war. Der aus unserer Schlußbemerkung ersichtliche Grund gibt Veranlassung, von diesen Versuchen im nachstehenden jetzt früher zu berichten, als eigener Wunsch gewesen wäre.

Zunächst hat H. Schmid seinerseits wiederum wie Enk ganz selbständig sich mit der Enkschen Reduktionsmethode beschäftigt und verwickelte Verhältnisse angetroffen. Er beobachtete, daß hierbei nicht immer ein gelbes oder gelbgrünes Produkt auftritt, sondern auch, ohne daß die Reduktionsbedingungen absichtlich geändert wurden, ein tiefbraun gefärbtes Rohprodukt. Aus diesem hat H. Schmid durch Krystallisation aus 10-proz. Salzsäure drei verschiedene Körper gewonnen, nämlich die gelbgrüne Verbindung  $K_2ReCl_6$  von Enk; ferner ein ebenfalls in Oktaedern oder noch flächenreicheren Formen krystallisierendes, orangegelbes, sehr schön und einheitlich aussehendes Produkt, das in 30-proz. Salzsäure schwer löslich ist, und eine in schönen Oktaedern krystallisierende, rotbraune Substanz, welche stark mit Chlorkalium verunreinigt ist. Die beiden letztgenannten Stoffe werden aus dem braunen Filtrat, welches nach dem Auskrystallisieren der gelbgrünen Verbindung übrig bleibt, durch Eindampfen auf dem Wasserbade und fraktionierte Krystallisation gewonnen. Das braune Rohprodukt ist hiernach keineswegs einheitlich. Alle drei Stoffe reduzieren alkalische Anthrachinon-sulfonsäure, und es ist deshalb schon jetzt der Schluß berechtigt, daß es sich um Verbindungen derselben Stufe, und zwar der 4-wertigen Stufe, des Rheniums handelt. Aus dem braunrot gefärbten Filtrat vom Rohprodukt läßt sich ferner durch wiederholtes fraktioniertes Krystallisieren, wobei zunächst Kaliumchlorid abgeschieden wird, eine orangefarbige, gut krystallisierte Verbindung isolieren, die Jod enthält, in Wasser mit goldgelber Farbe löslich ist, also vermutlich ein komplexes Kaliumrheniumjodid darstellt. H. Schmid hat auch beobachtet, daß die Verbindung  $K_2ReCl_6$  bei der katalytischen Hydrierung mit Platin Wasserstoff verbraucht.

Enk hat bereits angegeben, daß seine Verbindung durch Zink und Salzsäure entfärbt und völlig verändert wird. Wie zu erwarten, kann man hierfür auch Schwefelsäure verwenden; was ermöglicht zu erkennen, daß in der reduzierten Lösung Chlor-Ion vorhanden ist, während die Lösung der komplexen Verbindung mit  $AgNO_3$  keine  $AgCl$ -Fällung gibt, sondern das komplexe, orangegelbe, von Enk beschriebene Silbersalz. Mir fiel zugleich auf, daß die mit Zink und Säure behandelte Lösung ein überraschend starkes Reduktionsvermögen besitzt, wie es in saurem Medium nicht häufig angetroffen wird. Sie bleicht Farbstoffe, wie Indigo-sulfonsäure und Lackmus, momentan. Der Farbstoff kommt an der Luft allmählich wieder zum Vorschein. Die reduzierte Lösung entfärbt ferner Jodlösung und Permanganat sofort. Sie wird auch von gasförmigem Sauerstoff und  $H_2O_2$  rasch oxydiert. Quecksilberchlorid wird reduziert. Silbernitrat gibt sofort schwarze Fällung, ebenso ammoniakalische Silberlösung. Mit Natronlauge fällt ein brauner Niederschlag. Dieses alkalische Fällungsgemisch zeigt ebenfalls starkes

Reduktionsvermögen. Es reduziert Anthrachinon und Anthrachinon-sulfonsäure stark.

Man kann auch von Perrhenat ausgehend diese reduzierende Stufe bekommen. Zweckmäßiger und übersichtlicher ist es, zunächst von der bereits 4-wertiges Rhenium enthaltenden, wohldefinierten Verbindung  $K_2ReCl_6$  auszugehen. Mit dieser haben wir gemeinsam und unter Mitwirkung von J. Düsing die folgenden Reduktionsversuche angestellt: Führt man die Reduktion mit Zink und Salzsäure oder noch besser mit Schwefelsäure aus, wobei es vorteilhaft ist, durch Kühlen mit kaltem Wasser die Einwirkung des Zinks zu mäßigen, so erhält man eine zuerst grünliche, allmählich etwas gelblich werdende Lösung. Diese ergab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung einen Verbrauch von nahezu 4 Äquiv. Sauerstoff, wobei die Flüssigkeit in stark schwefelsaurer Lösung farblos bleibt, bei geringerem Säure-Gehalt dagegen nach dem Zusatz von etwas mehr als 1 Äquiv. Permanganat sich allmählich gelb färbt und zum Schluß rotgelb wird, eventuell auch einen rötlichen Niederschlag fallen läßt. Ähnliches Verhalten zeigt auch die in Gegenwart von mehr Schwefelsäure oxydierte Lösung, wenn man die Säure durch Zusatz von Natronlauge, auch durch Wasser-Zusatz vorsichtig abstumpft. Dieses deutet auf das Auftreten der 6-wertigen Stufe des Rheniums bei der Oxydation hin, welche aber noch überschritten wird, so daß auch die 7-wertige Stufe auftritt. Ähnliche Resultate ergab die Oxydation mit Jodlösung, wobei die Flüssigkeit in überschüssige Jodlösung eingegossen und mit Thiosulfat zurücktitriert wurde.

Um die Verunreinigung der Flüssigkeit durch Zink zu vermeiden, wurde mit H. Schmid auch die elektrolytische Reduktion an der Kathode mit Erfolg probiert. Mit einer Quecksilber-Kathode und 1.0-molarer Schwefelsäure wird die Reduktion alsbald sehr deutlich. Die Flüssigkeit färbt sich grünlich gelb und zeigt dann das gleiche Reduktionsvermögen wie die mit Zink und Säure behandelte Substanz. Unter Benutzung eines Knallgas-Coulometers in bekannter Versuchs-Anordnung wurde hierbei deutlich Wasserstoff-Verbrauch festgestellt, dessen Menge ein Äquivalent, bezogen auf das angewandte  $K_2ReCl_6$ , betrug. Dies weist auf die Entstehung der 3-wertigen Stufe des Rheniums hin. Beim Stehen an der Luft, noch schneller beim Durchleiten von Sauerstoff färbt sich diese schwach gefärbte Lösung dunkelbraun und allmählich weinrot. Dunkelwerden wurde auch, namentlich bei der Einwirkung von Zink, dann beobachtet, wenn die Säure sehr verbraucht war. Man bekommt infolgedessen bei der Reduktion, namentlich mit Zink, nicht immer genau den gleichen Farbenton der Flüssigkeit. Je nach dem Säure-Gehalt kann derselbe ein bißchen mehr hellgelb bis grünlich oder auch braungelb sein. Es scheint auch hierbei wie in der 4-wertigen Stufe die Hydrolyse eine Rolle zu spielen und wie dort auch der Umstand, daß die einmal eingetretene Hydrolyse, an Braunfärbung kenntlich, durch Zusatz von Säure nicht sogleich wieder verschwindet.

Wird die mit Zink oder an der Kathode reduzierte saure Lösung des Kalium-rhenium(IV)-chlorids,  $K_2ReCl_6$ , mit Luft oder Sauerstoff geschüttelt, so nimmt sie 2 Äquiv. auf, und es bildet sich eine tief weinrot gefärbte Flüssigkeit, welche beim Zentrifugieren nur eine Spur schwärzlicher Substanz absetzte, beim Filtrieren durch Ultrafilter klar blieb und sich durch das Ausbleiben des Tyndall-Effektes als nicht kolloidhaltig erwies. Durch Wasserstoffsperoxyd schlägt die weinrote Farbe sogleich in gelb um. Dies

weist darauf hin, daß bei der Autoxydation der 3-wertigen Stufe die 5-wertige Stufe des Rheniums entsteht. I. und W. Noddack<sup>6)</sup> haben ein zwischen  $\text{ReO}_2$  und  $\text{ReO}_3$  liegendes violettes Oxyd beobachtet. Die Autoxydationsversuche sind durch Schütteln in einem Thermostaten ausgeführt, dessen Temperatur-Konstanz eine Fehlerbreite von  $0.01^\circ$  zeigte.

Eigentümlich gefärbte Substanzen bekommt man, wenn man die reduzierte Lösung mit Cyankalium umsetzt, was noch weiter verfolgt werden soll. Auch sind wir mit Versuchen zur Gewinnung von organischen Komplexverbindungen der 3- und 4-wertigen Stufe beschäftigt. Das Verhalten dieser Stufe zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit den von mir beim 2-wertigen Eisen<sup>7)</sup> gemachten Wahrnehmungen, nur mit dem Unterschied, daß die beim Rhenium auftretenden höheren Stufen weit beständiger sind als beim Eisen, was dem allgemeinen Charakter des Rheniums im Vergleich mit dem Eisen entspricht.

Die Verbindung  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  selbst verhält sich ganz anders als ihr Reduktionsprodukt. Sie bleicht in saurem Medium Indigo-sulfonsäure nicht und reduziert Permanganat nicht. Mit Alkali versetzt, zeigt jedoch  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  auch die Eigentümlichkeit der raschen Autoxydation. Hierbei ergab sich ein Sauerstoff-Verbrauch von 2 Äquiv., wobei eine noch Spuren eines Niederschlages enthaltende, schwach gelbliche Flüssigkeit entstand.

Das bei der Arbeitsweise nach Enk oft entstehende braune Rohprodukt (vergl. oben) verhält sich bei Reduktion und Oxydation wie die Verbindung  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ , was wiederum bestätigt, daß es 4-wertiges Rhenium enthält.

Unsere Versuche zeigen somit, daß die bei der elektrolytischen Reduktion, sowie mit Zink und Säure auftretende, stark reduzierende Stufe dem 3-wertigen Rhenium zugehört.

Wir sehen uns zu vorstehender Mitteilung veranlaßt durch eine im letzten Heft dieser Berichte erschienene Veröffentlichung von Krauß und Steinfield<sup>8)</sup>, welche ihrerseits die Arbeit von Enk fortgesetzt haben. In Analogie mit Enk stellen sie durch rauchende Bromwasserstoffsäure + KBr das dem Enkschen Chlorid  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$  analoge Bromid  $\text{K}_2\text{ReBr}_6$  her. Sie haben ferner mit der Enkschen Arbeitsweise ein braunes Rohprodukt erhalten (vergl. H. Schmid's obige Charakterisierung desselben), welches sie analysiert haben und auf Grund der Analyse als  $\text{K}_3\text{ReCl}_6$ , also als Derivat des 3-wertigen Rheniums, beschreiben. Reduzierende Eigenschaften dieser Substanz haben sie nicht festgestellt. Reduktionsversuche wie wir, ausgehend von Enks gelbgrüner Verbindung  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ , haben sie nicht gemacht.

Unsere Versuche werden fortgesetzt.

<sup>6)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 181, 32 [1929].

<sup>7)</sup> A. 325, 105 [1902].

<sup>8)</sup> B. 64, 2552 [1931].