

**173. F. Krauss und H. Dählmann: Über Halogenverbindungen des Rheniums (Beiträge zur Chemie des Rheniums, IV. Mitteil.).**

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

(Eingegangen am 7. März 1932.)

Im Anschluß an eine Mitteilung von Krauss und Steinfeld<sup>1)</sup>, in der Komplexverbindungen des 3-wertigen Rheniums, sowie Bromverbindungen des genannten Metalles erstmalig beschrieben werden und weiterhin über einige andere Halogenverbindungen desselben berichtet wird, veröffentlichen Manchot, Schmid und Düsing<sup>2)</sup> einige Versuchs-Ergebnisse auf diesem Gebiet.

Die Genannten geben bei dieser Gelegenheit an, daß bei der Reduktion des Kaliumperrrhenates nach Enk<sup>3)</sup> mit Kaliumjodid und konz. HCl verwickelte Verhältnisse vorliegen, und daß sie ein gelbes, ein gelbgrünes und ein braunes Rohprodukt beobachtet hätten. Durch Umkrystallisieren der zuletzt genannten, braunen Verbindung aus 10-proz. Salzsäure wurden dann — als Bearbeiter wird H. Schmid genannt — drei verschiedene Stoffe gewonnen, und zwar die gelbgrüne Verbindung von Enk, die für  $K_2[ReCl_6]$  angesehen wird, ferner ein orangefelbes Produkt und eine rotbraune, durch KCl verunreinigte Substanz. Eine Erklärung dieser Erscheinung wird nicht gegeben.

Unserer Ansicht nach hat die braune Verbindung, deren Reindarstellung von Krauss und Steinfeld (l. c.) schon beschrieben worden ist, die Zusammensetzung  $K_2[Re^{III}Cl_6]$ . Wir haben dann weiter festgestellt, daß das Salz  $K_2[ReCl_6]$  nicht, wie bisher angenommen wurde, grüngelb oder gelbgrün, sondern gelb ist. Hiermit ist die Frage nach der zweiten, von Manchot und Mitarbeitern beobachteten Verbindung beantwortet.

Die dritte beschriebene Verbindung halten wir für ein Hydrolysenprodukt der zweiten. Krystallisiert man das gelbe Kalium-hexachloro-rheneat aus sehr verdünnter Salzsäure um, oder gibt auch nur Wasser zu der gelben Lösung der genannten Verbindung, so erhält man eine grüne Lösung, und aus dieser das grüne Kalium-hydroxo-pentachloro-rheneat der Zusammensetzung  $K_2[Re^{IV}Cl_5.OH]$ .

Hierzu bemerken wir, daß es uns noch nicht gelungen ist, diese Hydroxo-Verbindung völlig frei von dem Hexachloro-Salz zu erhalten. Die Schwierigkeit bei der Herstellung dieses Stoffes liegt darin, daß entweder der Vorgang  $K_2[ReCl_6] + H_2O \rightarrow K_2[ReCl_5.OH] + HCl$  wegen zu hoher Konzentration der Salzsäure nicht vollständig nach rechts verläuft und das Salz daher zu viel Chlor enthält, oder aber, daß die Salzsäure zu stark verdünnt ist und vollständige Zersetzung eintritt.

Die entsprechende Caesiumverbindung, und auch das Rubidiumsalz, konnten dagegen analysenrein gewonnen werden.

Alle die beobachteten gelbgrünen und grüngelben Produkte scheinen uns Gemenge von der gelben Hexachloro- und der grünen Hydroxo-pentachloro-Verbindung zu sein. Die Farbe des entstehenden Präparats ist abhängig von der Konzentration der verwendeten Salzsäure. Nimmt man konzentrierte Salzsäure, so geht der Farbton mehr ins Gelbe, mit stärker verdünnter Salzsäure erhält man grünliche Niederschläge.

<sup>1)</sup> Krauss u. Steinfeld, B. 64, 2552 [1931].

<sup>2)</sup> Manchot, Schmid u. Düsing, B. 64, 2905 [1931].

<sup>3)</sup> Enk, B. 64, 791 [1931].

Ebenso, wie aus der gelben Verbindung die grüne hergestellt werden kann, gelingt es, die grüne in die gelbe zu überführen; es ist nur notwendig, zum Umkrystallisieren konz. HCl zu verwenden. Auch die grüne Lösung des Hydroxo-Salzes wird bei Zugabe von konz. Salzsäure gelb<sup>4)</sup>.

Enk hat demnach scheinbar, wie zunächst auch Krauss und Mitarbeiter, die reine Hexachloro-Verbindung gar nicht in der Hand gehabt; da er die Farbe seines Salzes als gelbgrün bezeichnet, enthielt dieses auch die Hydroxo-Verbindung. Dasselbe gilt von Briscoe, Robinson und Stoddart<sup>5)</sup>, die durch Umkrystallisieren eines aus Rheniummetall und Chlor erhaltenen Produktes aus wäßriger Lösung ein grünes Salz gewannen und dieses unrichtigerweise als  $K_2[ReCl_6]$  ansehen. Ob die anderen, von den Genannten aus der Kaliumverbindung dargestellten, schwer löslichen Salze des Silbers, Quecksilbers und Thalliums reine Hexachlorosalze sind, bzw. wie weit sie Hydroxoverbindungen enthalten, bedarf noch der Feststellung.

Manchot, Schmid und Düsing beobachten bei der Reduktion ihrer Verbindung  $K_2[ReCl_6]$  mit Zink und Säure gelbe, grüne und braungelbe Farbtöne, ferner gelegentlich ein Dunkelwerden der Lösung. Die Genannten halten die grüne Lösung für ein Reduktionsprodukt der gelben und die braune für ein Hydrolysenprodukt von dieser. Der Vorgang muß jedoch anders gedeutet werden: Die grüne Lösung entsteht aus der gelben oder gelbgrünen, wenn durch die Einwirkung der Säure auf Zink diese verbraucht wird und Hydrolyse eintritt. Die braune Lösung ist dann das Reduktionsprodukt und enthält  $Re^{III}$ . Diese Anschauung wird schon dadurch bekräftigt, daß, wie Manchot, Schmid und Düsing selbst angeben, die Braunfärbung durch Säure nicht sogleich wieder verschwindet. Das „Dunkelwerden“ tritt nach unseren Erfahrungen immer dann auf, wenn die Acidität gering wird; es bedeutet eine völlige Zersetzung der betreffenden Verbindung.

Die weinrote Lösung, die die Verfasser beschreiben, haben wir bisher nicht beobachtet; auch können wir uns mit dem Gedanken der Autoxydation der dritten Wertigkeitsstufe bis zur fünften noch nicht befreunden. Über diese Frage werden wohl die weiteren Mitteilungen von Manchot und Mitarbeitern Klarheit bringen.

Wir haben die folgenden Salze hergestellt:  $K_2(Rb_2, Cs_2)[ReCl_6]$ ;  $K_2(Rb_2, Cs_2)[ReCl_5.OH]$ ;  $Cs_2(Rb_2, K_2)[ReBr_6]$ ;  $Cs_2[ReBr_5.OH]$ ;  $Cs_2(K_2, Na_2)[ReJ_6]$ . Von den Bromo-Salzen konnten wir bisher nur vom Caesium eine Hydroxo-Verbindung herstellen und von den Jodo-Salzen keine. Das Cs- und Rb-Salz der allgemeinen Formel  $Me_2[ReJ_6]$  ist ohne weiteres aus der entsprechenden Natriumverbindung darstellbar. Die Hexajodo-Salze sind schwarz, metallisch, undurchsichtig. Wir glauben daher nicht, daß, wie Manchot, Schmid und Düsing angeben<sup>6)</sup>, die erwähnte orangefarbige Verbindung ein komplexes Kalium-rhenium-jodid darstellt. Wir sind vielmehr der Ansicht, daß der Jodgehalt durch ein Rheniumoxyd oder -chlorid vorgetauscht

<sup>4)</sup> Beim Rhenium liegen analoge Verhältnisse vor wie beim Ruthenium, beim Osmium dagegen tritt Hydrolyse sehr viel schwerer ein, da die entsprechenden Komplexe stärker sind. Wir beabsichtigen, an anderer Stelle die Hexahalogeno-Verbindungen des Rheniums, Rutheniums und Osmiums zu besprechen und zu vergleichen.

<sup>5)</sup> Briscoe, Robinson, Stoddart, Journ. chem. Soc. London 1931, 2266.

<sup>6)</sup> Manchot, Schmid, Düsing, loc. cit. S. 2906.

worden ist, das z. B. beim Einleiten von Chlor in eine stark schwefelsaure Lösung einer Chloroverbindung des 3- oder 4-wertigen Rheniums als violetter Dampf entsteht, der sich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff mit derselben Farbe löst wie Jod.

Mit Rücksicht auf die im Gange befindlichen Untersuchungen von Manchot und Mitarbeitern stellen wir zunächst die Arbeiten über Rhenium zurück. Vorbehalten möchten wir uns, eine Frage zu klären, ob die Stoffe der Zusammensetzung  $\text{Me}^I_4[\text{Re}_2\text{Cl}_{11}]$  als chemische Individuen oder als Gemenge anzusprechen sind.

Wir möchten nicht versäumen, auch dieses Mal der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und den Vereinigten Fabriken zu Leopoldshall den Dank für die Förderung der Untersuchung auszusprechen.

### Beschreibung der Versuche.

An dieser Stelle soll nur ganz kurz über Darstellung und Eigenschaften der in Frage kommenden Verbindungen berichtet werden<sup>7)</sup>. Die Analysen wurden nach den Angaben von Krauss und Steinfeld ausgeführt.

#### I. Chloro-Salze.

1.  $\text{Cs}_2[\text{ReCl}_6]$ . Darstellung: Entweder aus der entsprechenden Kaliumverbindung durch Zugabe von CsCl und Einengen der Lösung oder durch Reduktion von Caesiumperhenat mit konz. HCl und auch durch Umkrystallisieren der Verbindung 2. aus konz. HCl. Aussehen: gelbe, mikroskopische Krystalle.

Ber. Cl an Re 21.34, Cl an Cs 10.67.  
Gef. „ „ „ 21.21, 21.49, 21.30, „ „ „ 10.67, 10.58, 10.44.

2.  $\text{Cs}_2[\text{ReCl}_5\text{.OH}]$ . Darstellung: Durch Umkrystallisieren der unter 1 erhaltenen Produkte aus verd. HCl. Ganz hellgelbe, mikroskopische Krystalle. Ber. Cl an Re 16.43, Cl an Cs 10.97. Gef. Cl an Re 16.77, 16.36, Cl an Cs 11.25, 10.65.

3.  $\text{Rb}_2[\text{ReCl}_6]$ . Darstellung: analog wie Verb. 1. Gelborange, mikroskopische Krystalle.

Ber. Cl an Re 24.88, Cl an Rb 12.44. Gef. Cl an Re 24.82, Cl an Rb 12.42.

4.  $\text{Rb}_2[\text{ReCl}_5\text{.OH}]$ . Darstellung analog wie Verb. 2. Hellgelbe Krystalle.

Ber. Cl an Re 19.29, Cl an Rb 12.86. Gef. Cl an Re 19.67, Cl an Rb 12.83.

5.  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ . Darstellung analog wie Verb. 1 und 3. Gelbe Kryställchen.

Ber. Cl an Re 29.72, Cl an K 14.86. Gef. Cl an Re 29.61, Cl an K 14.61.

6.  $\text{K}_2[\text{ReCl}_5\text{.OH}]$ . Darstellung analog wie Verb. 2 und 4. Grüne Kryställchen.

Ber. Cl an Re 23.13, Cl an K 15.42. Gef. Cl an Re 24.36, 24.90, Cl an K 15.51, 15.63.

#### II. Bromo-Salze.

1.  $\text{Cs}[\text{ReBr}_6]$ . Darstellung: Nach Enk aus  $\text{Cs}_2\text{ReO}_4$  mit KJ und HBr oder aus  $\text{K}_2[\text{ReBr}_6]$  durch Fällern mit Caesiumsalz oder aus  $\text{Cs}_2\text{ReO}_4$  durch Kochen mit konz. HBr. Rotviolette Kryställchen.

Ber. Br an Re 34.32, Br an Cs 17.16. Gef. Br an Re 34.50, Br an Cs 17.26.

<sup>7)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll an anderer Stelle in anderem Zusammenhange erfolgen.

2.  $\text{Cs}_2[\text{ReBr}_5 \cdot \text{OH}]$ . Darstellung analog wie Verb. I 2. Rote Kryställchen.  
Ber. Br an Re 27.64, Br an Cs 18.42. Gef. Br an Re 27.44, Br an Cs 18.36.
3.  $\text{Rb}_2[\text{ReBr}_5]$ . Darstellung analog wie Verb. II 1. Dunkelrote Kryställchen.  
Ber. Br an Re 38.20, Br an Rb 19.10. Gef. Br an Re 38.08, Br an Rb 19.21.
4.  $\text{K}_2[\text{ReBr}_5]$ . Darstellung analog wie Verb. II 1. Rotviolette Kryställchen.  
Ber. Br an Re 42.97, Br an K 21.48. Gef. Br an Re 43.02, Br an K 21.51.

### III. Jodo-Salze.

1.  $\text{Cs}_2[\text{ReJ}_6]$ . Darstellung analog I 1. Schwarze, metallglänzende Kryställchen.  
Ber. J an Re 41.92, J an Cs 20.96. Gef. J an Re 41.67, J an Cs 21.31.
2.  $\text{K}_2[\text{ReJ}_6]$ . Darstellung analog I 1. Aussehen wie III 1.  
Ber. J an Re 49.48, J an K 24.74. Gef. J an Re 49.13, 49.48, J an K 24.65, 24.67.
3.  $\text{Na}_2[\text{ReJ}_6]$ . Darstellung analog wie I 1. Schwarze, metallglänzende Kryställchen.  
Ber. J an Re 51.08, J an Na 25.54. Gef. J an Re 50.78, J an Na 25.40.

## 174. Julius v. Braun und Gerhard Irmisch: Darstellung von Bromiden aus Aminen mit Phosphortrichlorid und Brom.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 4. April.)

Einer der beim Abbau der Naphthensäuren von dem einen von uns eingeschlagenen Wege hat die Umformung einer Säure  $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  in das Amin  $\text{R} \cdot \text{NH}_2$  und weiterhin in das Bromid  $\text{R} \cdot \text{Br}$  zur Grundlage. Der an zweiter Stelle genannte Übergang läßt sich in sehr befriedigender Weise bewerkstelligen, wenn man nach der seit bald 30 Jahren bekannten Methode des einen von uns<sup>1)</sup> die Benzoylverbindung desamins mit Phosphorpentabromid destilliert, bietet aber bei Verarbeitung größerer Mengen eine Schattenseite: der Preis des Pentabromids ist außerordentlich hoch. Wir legten uns unter diesen Umständen die Frage vor, ob sich die Reaktion nicht in wohlfeilerer Weise durchführen ließe, und beschlossen, statt des  $\text{PBr}_5$  das äquimolekulare Gemisch von Phosphortrichlorid und Brom auf sein Verhalten gegen Benzoylverbindungen organischer Amine zu prüfen.

Die Frage, was sich alles beim Zusammenbringen von Brom und  $\text{PCl}_3$  bildet, ist noch nicht restlos geklärt; die alte Auffassung, als fände ein glatter Zusammentritt der Komponenten zu  $\text{PCl}_2\text{Br}_2$  statt, scheint im Sinne der neueren Untersuchungen, insbesondere von Miłobędzki und Krakowiecki<sup>2)</sup> sicher nicht zuzutreffen, denn die beiden Autoren konnten zeigen, daß die erste Wechselwirkung zwischen  $\text{PCl}_3$  und Brom in einer Substitution ( $\text{PCl}_3 + \text{Br}_2 = \text{PCl}_2\text{Br} + \text{ClBr}$ ) besteht, und daß die weiteren Reaktionen auf einer Anlagerung von Halogen ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClBr}$  und  $\text{Br}_2$ ) an  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PCl}_2\text{Br}$

<sup>1)</sup> vergl. A. 490, 100 [1931].

<sup>2)</sup> B. 37, 3210 [1904].

<sup>3)</sup> C. 1930, I 3418.