

180. Alfred Brukl und Karl Ziegler: Rheniumoxychloride.

[Aus d. Institut für analyt. Chemie, Techn. Hochschule zu Wien.]

(Eingegangen am 16. April 1932.)

Das Rhenium liegt bekanntlich in seinen chemischen Eigenschaften zwischen dem Wolfram und dem Osmium. Das erstere Element ist durch das Vorhandensein von stabilen Oxy-halogenverbindungen ausgezeichnet, und I. und W. Noddack¹⁾ vermuteten, daß auch das Rhenium solche Verbindungen zu bilden imstande sei. Diese Voraussage wurde durch H. V. Aird Briscoe und seine Mitarbeiter²⁾ qualitativ bestätigt, die fanden, daß das purpurfarbene Pentoxyd Chlor addiert, wobei ein brauner Körper entsteht.

Unsere orientierenden Versuche zeigten, daß bei der Einwirkung von Rheniumtetrachlorid auf Rheniumheptoxyd verschieden gefärbte Substanzen entstehen. Versucht man, die Reindarstellung durch Fraktionierung bei höherer Temperatur herbeizuführen, so tritt eine deutlich sichtbare Umwandlung ein, indem sich ein braunroter Körper bildet, der je nach dem Verhältnis von Heptoxyd zu Tetrachlorid einen verschiedenen Schmelzpunkt aufweist. Ohne Zweifel liegen Oxychloride vor, die ineinander vollkommen löslich sind. Dadurch, daß die Dampfdrücke dieser Verbindungen sehr nahe beieinander liegen, ist eine Trennung durch Flüchtigkeit nur nach zahlreichen Fraktionen möglich. Es wurde daher versucht, Bedingungen festzustellen, unter denen möglichst reine Oxychloride erhalten werden können. Sorgt man dafür, daß das Rheniumheptoxyd im Überschuß vorhanden ist (5 Tle. Rhenium für Oxyd und 1 Tl. Rhenium für Tetrachlorid), so erhält man eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit.

Die Apparatur bestand aus einem schwer schmelzbaren Glasrohr, das an dem einen Ende V-förmig abgebogen war. Diesem Teile schlossen sich nun die durch Glasschliff verbundenen Kondensationsgefäße an, die durch eine Kohlensäure-Alkohol-Mischung auf -65° gekühlt wurden. Das andere Ende des Verbrennungsrohres besaß eine eingeschliffene Gaszuleitung, durch die man sorgsam getrocknete Gase, wie Chlor, Sauerstoff und Stickstoff, einleitete. Die Länge des Verbrennungsrohres ist so bemessen, daß zwei Schiffchen mit Rheniummetall eingeführt werden können und, daß beim Erhitzen des einen das andere keine Erwärmung erleidet. Zuerst füllt man die Apparatur mit Sauerstoff und erhitzt das mit 5 Tln. Rhenium beschickte, vordere Schiffchen. Die Gasgeschwindigkeit wird sehr klein gewählt, damit der Großteil des gebildeten Heptoxydes noch im Verbrennungsrohr zur Abscheidung gelangt. Das V-Rohr wird hierbei tief gekühlt. Ist nun das gesamte Rhenium verbrannt, verdrängt man den Sauerstoff durch Chlor und erhitzt das zweite Schiffchen. Die Rheniumchloride reagieren mit dem Oxyd und lassen sich leicht in das gekühlte V-Rohr hineinsublimieren. Nun wird das verflüssigte Chlor verdampfen gelassen und mit einer kleinen Fädel- flamme das Oxychlorid-Gemisch, das verschiedenartige Farben zeigt, der Fraktionierung unterworfen. Über 100° geht ein schwerer Dampf über, der, falls Oxyd im Überschuß vorhanden, ungefärbt erscheint. Meist ist er schwach

¹⁾ I. u. W. Noddack, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **181**, 37 [1929].

²⁾ H. V. Aird Briscoe, P. Lucock, R. u. A. J. Rudge, Journ. chem. Soc. London **1931**, 3087.

blau oder schwach grün gefärbt, und eine wiederholte Fraktionierung im Stickstoffstrom läßt eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten.

Präp. Nr.	Ein- waage	Auswaage		% Re	% Cl	Differenz % O
		Nitron-perrhenat	AgCl			
1	0.4520	0.9414	0.2408	68.85	13.18	17.97
2	0.1481	0.3098	0.0790	69.18	13.20	17.62
3	0.05998	0.1254	—	69.12	—	—
	0.1600	—	0.0856	—	13.24	17.64
1 Re..... 186.31 Ber. 69.06 % Gef. 69.05 % Mittelwert.						
3 O..... 48.00 17.79 % 17.74 % „						
1 Cl..... 35.457 13.14 % 13.21 % „						
		269.767	100.00 %	100.00 %	„	

Die Analyse führt zur Zusammensetzung ReO_3Cl , Rheniumtrioxychlorid, das bei $+4.5^\circ$ schmilzt und bei 131° unzersetzt siedet (korrigiert und mit einem von der Reichsanstalt geeichten Thermometer gemessen). Es ist sehr beständig, läßt sich sowohl im Chlor-, als auch im Sauerstoffstrom unzersetzt destillieren und unterliegt der Hydrolyse, wobei Perrheniumsäure und Chlorwasserstoffsäure gebildet werden. An feuchter Luft raucht es, bildet gelbe, ölige Tropfen, die schließlich ohne Ausscheidung farblos werden und Perrheniumsäure enthalten.

Die zweite Komponente des Oxychlorid-Gemisches ist durch eine tief braunrote Färbung gekennzeichnet und ist immer dann bemerkbar, wenn das Tetrachlorid im Überschuß vorhanden ist. Dieser Weg ist für die Reindarstellung nicht gut gangbar, da Rheniumtrioxychlorid als Hauptbestandteil vorhanden ist. Leicht erhält man diesen Körper, wenn vom Rheniumtetrachlorid ausgegangen wird: In der geschilderten Apparatur werden durch Chlorieren die schwarzglänzenden Krystalle des Tetrachlorides erzeugt. Nach dem Erkalten füllt man das Verbrennungsrohr mit Sauerstoff. Erwärmt man nun mit einer kleinen Fächelflamme die Teile des Rohres, an denen sich das Tetrachlorid festgesetzt hat, auf etwa $50-70^\circ$, so schmelzen die Krystalle, mitunter sogar unter Feuer-Erscheinung, zu einer braunen Flüssigkeit. Durch stärkeres Erwärmen treibt man im Stickstoffstrom die Substanz in das gut gekühlte V-Stück und läßt das verflüssigte Chlor verdampfen. Um die letzten Reste des Tetrachlorides umzuwandeln, wird noch kurz die im leichten Sieden gehaltene Flüssigkeit mit Sauerstoff zusammengebracht. Im Stickstoffstrom bei 200° entfernt man die geringen Mengen des Rheniumtrioxychlorids (Dauer etwa 1 Stde.), das durch das braune Präparat verfärbt wird. Nun muß noch etwa $\frac{1}{3}$ der zurückgebliebenen Flüssigkeit langsam übergetrieben werden, worauf die Vorlage nach gutem Kühlen und im Stickstoffstrom gewechselt wird. Destilliert man nun den Rückstand bis auf einen kleinen Rest, so zeigt das Destillat einen Schmelzpunkt von 29.3° .

Beispiel: Erste Vorlage enthaltend das bei 200° abdestillierte, verunreinigte Rheniumtrioxychlorid, Schmp. etwa 5° . Zweite Vorlage enthaltend das vom Rückstand entfernte Drittel. Es weist je nach der Menge des ursprünglich vorhandenen Trioxychlorids einen Schmp. von $25-28^\circ$ auf. Die dritte Vorlage besteht meist aus dem ein-

heitlichen Produkt, das durch den oben angegebenen Schmelzpunkt leicht auf seine Reinheit geprüft werden kann.

Zur Analyse wurden Präparate genommen, die sich in den abgeschmolzenen Kondensationsgefäßen befanden. Unter Wasser sind diese zertrümmert und nach Oxydation in schwach natron-alkalischer Lösung mit wenig Wasserstoffsuperoxyd, durch Filtrieren entfernt worden.

Präp. Nr.	Ein- waage	Auswaage		% Re	% Cl	Differenz % O
		Nitron-perrhenat	AgCl			
1	0.1590	0.2609	0.2656	54.24	41.32	4.44
2	0.2188	0.3584	0.3644	54.14	41.19	4.67
3	0.1171	0.1916	0.1948	54.08	41.15	4.77
1 Re..... 186.31 Ber. 54.14 % Gef. 54.15 % Mittelwert.						
1 O..... 16.00 4.65 % 4.63 % „						
4 Cl..... 141.828 41.21 % 41.22 % „						
344.138 100.00 % 100.00 % „						

Das Rheniumoxytetrachlorid, ReOCl_4 , kristallisiert in strahligen Nadeln, die in dünner Schicht dunkelorange, in stärkerer braunrot gefärbt sind. Es siedet bei 223° . Bei dieser Temperatur tritt nur eine ganz geringe Zersetzung ein, die jedoch oberhalb 300° in deutlichen Zerfall übergeht. Im Sauerstoffstrom erhitzt, tritt Oxydation zum farblosen Trioxychlorid ein, weshalb die Temperatur bei der Darstellung niedrig gehalten werden soll. Die VI-Wertigkeit des Rheniums in dieser Verbindung wird durch die Hydrolyse bestätigt, bei der die Rheniumsäure unter Abscheidung von Rhenium(IV)-hydroxyd und Bildung von Perrheniumsäure zerfällt. Trotzdem bei der Darstellung dieses Oxychlorides die Bedingungen für eine 7-wertige Verbindung gegeben wären, scheint zufolge sterischer Hinderung nur die 6-wertige Stufe beständig zu sein.

H. V. Aird Briscoe³⁾ hatte bereits das Oxytetrachlorid in der Hand, als er das Rheniumtetrachlorid darstellte. Der niedrige Schmelzpunkt (21°) läßt keinen Zweifel aufkommen, daß hier ein Gemenge von Oxychlorid und Tetrachlorid vorgelegen war. Demnach muß man bei der Bildung von Rheniumchloriden aus den Elementen auf vollkommenen Ausschluß von Sauerstoff achten.

Es wurden noch blaue und grüne Produkte beobachtet, die beim Erhitzen in die beiden beschriebenen Substanzen zerfallen. An ihrer Isolierung wird gearbeitet.

³⁾ H. V. Aird Briscoe, P. Lucock, R. u. E. M. Stoddart, Journ. chem. Soc. London 1931, 2263.