

Schmp. 138° (Sintern 136°), Misch-Schmp. mit dem Derivat des natürlichen Produktes: 138° (Sintern 134°).

Wir haben also zeigen können, daß 3 Abbauprodukte eines synthetischen Aporphins (Vinyl-phenanthren, Reaktionsprodukte mit Chlorkohlensäure-ester und mit Benzoylchlorid), welche die Äthoxygruppe an der Stelle 2 tragen, mit den entsprechenden Derivaten aus Laurotetanin identisch sind, und daß das Vinyl-phenanthren und die Phenanthren-carbonsäure aus Laurotetanin verschieden sind von den analogen Produkten mit der Äthoxygruppe an der Stelle 3. Laurotetanin ist somit 2-Oxy-3,5,6-trimethoxy-noraporphin, wie Späth und Strauhal aus Analogie-Gründen vermutet haben.

Die Arbeit wurde dem einen von uns (J. Eisenbrand) durch ein Stipendium der Rockefeller-Stiftung ermöglicht, wofür er der Stiftung seinen Dank ausspricht. Die Kosten der Untersuchung wurden zum größten Teil auch von dieser Stiftung getragen, zum kleineren Teil von der Moray-Stiftung der Universität Edinburgh.

Die Mikro-Analysen wurden von Hrn. Dr. Schoeller, Berlin und Hrn. Dr. Roth, Heidelberg ausgeführt.

94. W. F. Jakób und B. Jeżowska:

Über die Elektro-reduktion der Perrhenatsäure (Vorläuf. Mittel.).

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Techn. Hochschule Lwów (Lemberg).]

(Eingegangen am 14. Februar 1933.)

Stark salzsaure Lösungen des Kaliumperrhenats wurden elektrolitisch reduziert. Es wurden während der mit konstanter Stromdichte durchgeführten Elektrolyse die Potentiale der Arbeits-Elektrode, sowie der Indicator-Elektrode gegen eine $\frac{1}{1}$ -n. Kalomel-Elektrode gemessen und die Beobachtungen in einer Zeit-Potential-Kurve zur Anschauung gebracht. Als Kathode wurden glattes Platinnetz, platinirtes Platinnetz und glattes Palladiumblech gebraucht.

Die Lösungen waren an Salzsäure 6- oder 8-n. In allen Fällen verlief die Elektrolyse mit schlechter Stromausbeute und unter starker kathodischer Polarisierung. Mit verhältnismäßig bester Stromausbeute verlief sie an der Palladium-Elektrode. Nach längerer Elektrolysen-Dauer erfolgte an der Indicator-Elektrode eine sprungartige Potentialänderung, die das Verschwinden von Re^{VII} andeutete. Solche Lösungen verbrauchten zu ihrer Oxydation 2 Äquiv. KMnO_4 pro 1 Äquiv. Re. Sie waren je nach ihrer Konzentration grünlich oder gelblich gefärbt.

Besonders interessant verläuft die Elektrolyse der stark salzsauren Lösungen mit einem gewissen Gehalt an KJ. Die glatte Platin-Elektrode zeigte anfangs nur eine geringe Polarisierung an. Genau nach dem Verbrauch zweier Strommenge-Aquivalente erfolgte ein plötzlicher Potentialabfall der Kathode. Von nun an verlief die weitere Elektrolyse mit schlechter Stromausbeute und beträchtlicher Polarisierung. Der Potentialsprung an der Indicator-Elektrode ließ sich erst nach längerer Zeit, nach dem Verschwinden des ausgeschiedenen Jods, wahrnehmen. Aus dem Verlauf der in salzsaurer Lösung durchgeführten Elektrolyse folgt das Schema: $\text{Re}^{\text{VII}} + 2 \ominus = \text{Re}^{\text{V}}$.

Aus den mit einer Palladium-Kathode elektrolysierten Lösungen wurden die gelblich-grünen (mikroskopisch undeutlich doppeltbrechenden) Krystalle der Verbindung $K_2[Re(OH)_2Cl_5]$ ausgeschieden.

Ber. Re 39.16, Cl 37.86, K 16.44. Gef. Re 39.43, 38.95, Cl 37.34, 37.31, K 16.15.

Dieses Salz verbraucht zur Oxydation 2 Äquiv. $KMnO_4$, zur Reduktion 1 Äquiv. KJ (die Reduktion mit KJ in heißen salzsauren Lösungen führt bekanntlich zur 4-wertigen Stufe¹⁾). Die neue Verbindung wird viel leichter hydrolysiert und oxydiert als das äußerlich ihr ähnliche Salz: $K_2[ReCl_6]$ ¹⁾. Die sauren Lösungen sind durch mehrere, nur dieser Wertigkeitsstufe eigentümliche Reaktionen gekennzeichnet; z. B. entsteht mit Rhodaniden eine intensiv grün gefärbte, in Äther lösliche Verbindung. Alkalien fällen quantitativ ein schwarzes, an der Luft sich schnell oxydierendes Hydro-oxyd: $ReO(OH)_3 + xH_2O$. Dasselbe Salz haben wir auch aus den kalten, stark salzsauren und mit zwei Äquiv. KJ versetzten Lösungen des $KReO_4$ erhalten.

Die Existenz einer in Lösung wie auch im festen Zustande stabilen fünften Wertigkeitsstufe des Rheniums darf also als genügend begründet angesehen werden.

¹⁾ E. Enk, B. **64**, 791 [1931]; E. Turkiewicz, Roczniki Chemji **12**, 589 [1932].

Berichtigungen.

Jahrg. **66** [1933], Heft 2, S. 193 sollen die beiden Zeilen über der Figur folgendermaßen lauten:

$\frac{[M]_n}{n}$ auf $\frac{n-1}{n}$ als Abszisse aufgetragen wird.

$$\frac{[M]_n}{n} = \frac{a + (n-2)m + e}{n} = a + e - m + 2 \frac{n-1}{n} \left(m - \frac{a+e}{2} \right).$$

Jahrg. **66** [1933], Heft 2, S. 196, 18—52 mm v. o. der Text: „Die neuen Untersuchungen fallen.“ gehört als Überschrift über die Tabellen auf S. 195.

Nachtrag zur Arbeit von Clar und Haurowitz, Jahrg. **66** [1933], S. 331 ff.: Während der Drucklegung unserer Arbeit hat Heilmeyer ähnliche spektrophotometrische Messungen veröffentlicht (Medizin. Spektrophotometrie, Jena 1933). Seine Farbkurven des Hämatorporphyrins zeigen im wesentlichen den gleichen Verlauf wie die Farbkurven unserer Präparate Tetramethyl-hämatorporphyrin und Meso-porphyrin.

Jahrg. **66** [1933], Heft 3, S. 352, 125 mm v. o. lies „isomorphe Mischungen“ statt „isomere Mischungen“.