

# Rheniumoxybromide

Von

ALFRED BRUKL und KARL ZIEGLER

Aus dem Institut für analytische Chemie an der Technischen Hochschule  
in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Oktober 1933)

Bei der Untersuchung der Rheniumoxychloride<sup>1</sup> wurde die überraschende Feststellung gemacht, daß von den theoretisch möglichen Verbindungen nur zwei beständig sind. In der höchsten Valenzstufe ist es das  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ , während das  $\text{ReOCl}_4$  der sechsten Stufe angehört. Bei der Darstellung des letztgenannten Körpers wurde eine in geringen Mengen auftretende Substanz gefunden, deren Zusammensetzung,  $\text{ReO}_2\text{Cl}_2$ , zufolge der sehr leichten Zersetzlichkeit nur vermutet werden konnte<sup>2</sup>. Inzwischen hat GEILMANN<sup>3</sup> eingehende Untersuchungen über die Rheniumchloride mitgeteilt und entgegen den bisherigen Annahmen gezeigt, daß das Rhenium gegenüber Chlor drei- und fünfwertig auftritt. Unsere Untersuchungen über die Bromide ergaben mit Sicherheit nur die Existenz eines Tribromides. Dieser Unterschied zwischen den Chlor- und Bromverbindungen muß sich auch in den Oxyhalogenverbindungen zeigen, indem das Rhenium keine dem Oxytetrachlorid entsprechende Bromverbindung bilden wird. Jene Körper, die im Molekül mehr Sauerstoff als Halogenatome enthalten, wie das  $\text{ReO}_3\text{Cl}$ , werden wegen ihrer großen Beständigkeit leicht aufgebaut werden. Einfache Vorversuche bewiesen die Richtigkeit dieser Überlegungen, zeigten aber auch, daß das Brom jene bei den Oxychloriden aufgefundene, leicht zersetzliche blaue Verbindung einzuweichen vermag.

## R h e n i u m t r i o x y b r o m i d.

Leitet man in einem Verbrennungsrohr über Rhenium, das durch Reduktion von Perrhenat mit Wasserstoff bei etwa 1000° hergestellt wurde, trockenen Bromdampf, so wird selbst bei höheren

<sup>1</sup> A. BRUKL und K. ZIEGLER, Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 916—918.

<sup>2</sup> A. BRUKL und E. PLETINGER, Ber. D. ch. G. 66, 1933, S. 971—973.

<sup>3</sup> W. GEILMANN, F. W. WRIGGE und W. BILTZ, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. 1932, Angew. Ch. 46, 1933, S. 223.

Temperaturen nur eine bescheidene Ausbeute an Tribromid erzielt werden. Das dichte Metall wird jedoch schnell verflüchtigt, wenn geringe Mengen von Sauerstoff zugegen sind. Das hiebei auftretende Sublimat zeigt verschiedene Färbungen, und man kann unterscheiden einen leicht schmelzbaren weißen Belag, einen leicht sublimierbaren violettschwarzen Körper, dessen Dampf azurblau erscheint, und eine schwarzgrüne Substanz, die schwer verflüchtigt und olivgrün verdampft. Die Trennung der einzelnen Bestandteile aus solch einem Gemisch erweist sich als nicht zweckmäßig, da je nach den Bedingungen der Darstellung das eine oder das andere Produkt überwiegt und dann bei der weiteren Sublimation einen Zerfall oder eine Umwandlung erleidet. Es wurden daher Wege gesucht, die die einzelnen Bestandteile als Hauptprodukte in brauchbarer Reinheit herzustellen gestatten.

Im Laufe der Untersuchung wurde beobachtet, daß bei Gegenwart von viel Sauerstoff die weiße Substanz an Menge zunahm, während der grünschwärze Körper zum Verschwinden gebracht werden konnte. Diese Verbindung wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, es tritt jedoch keine Abscheidung niederer Hydroxyde ein, so daß das Rhenium nur in der siebenwertigen Form vorliegen kann. Diese Eigenschaften lassen die Zusammensetzung  $\text{ReO}_3\text{Br}$  erwarten, und es konnte daher die von uns (l. c.) angegebene Apparatur zur Darstellung des entsprechenden Oxychlorides verwendet werden.

Ein schwer schmelzbares Glasrohr war an dem einen Ende V-förmig abgebogen und trug an dieser Stelle die angeblasenen 3 Abschmelzgefäße. Das andere Ende hatte eine eingeschlifene Gaszuleitung, durch die gut getrockneter Sauerstoff, Stickstoff oder Bromdampf eingeleitet werden konnte. Im Verbrennungsrohr befanden sich zwei Schiffchen mit Rheniummetall. Der Inhalt des vorderen Schiffchens wurde im Sauerstoffstrom zum Heptoxyd derart verbrannt, daß der Hauptteil sich noch im Verbrennungsrohr ansammelte, während der Rest im V-Stück durch Kohlensäure-Alkohol-Mischung von  $-65^\circ$  kondensiert wurde. Nun verdrängt man den Großteil des Sauerstoffes durch Stickstoff und leitet Bromdampf über das rückwärtige, jetzt zum Glühen gebrachte Schiffchen. Geringe Mengen von Sauerstoff sind für die Verflüchtigung sehr erwünscht, doch muß man Sorge tragen, daß das Brom in reichlichem Überschuß stets vorhanden ist. Nach dieser Umsetzung werden mit einer Fächelflamme die Oxyde und

Bromide in das V-Stück getrieben und nach dessen Erwärmung bei etwa  $100^{\circ}$  zur Reaktion gebracht. Nach nochmaligem Destillieren über  $\text{Re}_2\text{O}_7$  werden die letzten Reste des blauen Oxybromides zerstört und das Präparat ist nur noch durch Brom verunreinigt, das sich durch eine weitere Destillation im Stickstoffstrom abtrennen läßt. Es resultiert ein rein weißer Körper, der bei  $39.5^{\circ}$  zu einer schweren, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmilzt. Diese siedet ohne Zersetzung bei  $163^{\circ}$ .

Zur Analyse wurden in abgeschmolzenen Gefäßen die Präparate gewogen, unter Wasser zerbrochen und die Scherben zurückgewogen. Die Lösung wurde in einem Meßkolben aufgefüllt und aliquote Teile zur Analyse genommen. Das Rhenium wurde als Nitronperrhenat, das Brom als Silberbromid bestimmt.

Präp. Nr.	Auswaage			Differenz		
	Einwaage	Nitronperrhenat	AgBr	% Re	% Br	% O
1	0.2156	0.3860	0.1298	59.18	25.62	15.20
2	0.34648	0.6200	0.2084	59.15	25.59	15.26
1 Re . . . . .	186.31		Ber. 59.29		Gef. 59.16	Mittelwert
3 O . . . . .	48.00		15.27		15.23	„
1 Br . . . . .	79.92		25.44		25.61	„
			<u>100.00</u>		<u>100.00</u>	

### R h e n i u m d i o x y d i b r o m i d .

Die bei den Versuchen anfallenden blauen Körper wurden für orientierende Reaktionen verwendet. Erhitzt man die Substanz in einem mit Stickstoff gefüllten Rohr auf über  $100^{\circ}$ , so entweicht ein weißer Dampf, der sich an den kälteren Stellen kondensiert und durch seinen Schmelzpunkt sich als  $\text{ReO}_3\text{Br}$  verrät. Der Rückstand hat die blauschwarze Farbe verloren, ist grau geworden und besteht aus Metall und niederen Oxyden. Bromiert man denselben, so bemerkt man neben der Bildung des blauen Oxybromides reichliche Mengen von Tribromid, das an den olivgrünen, schwerflüchtigen Dämpfen leicht kenntlich ist. Diese thermische Zerlegung läßt sich dadurch beweisen, daß Tribromid und Trioxybromid das Ausgangsprodukt bei etwa  $60^{\circ}$  zurückbilden. Der Zerfall kann noch eine andere Richtung einhalten, indem Rheniumdioxyd zurückbleibt und Brom in die Gasphase geht. Demnach muß bei Gegenwart von Bromdampf die Verbindung beständiger sein, was tatsächlich auch der Fall ist. Ein Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden, da er oberhalb der Zersetzungstemperatur

(60—70°) liegt und durch entstehendes  $\text{ReO}_3\text{Br}$  vorgetäuscht werden kann. Hingegen läßt sich die Sublimationstemperatur in einem geschlossenen kleinen Gefäß bei Gegenwart von wenig Brom mit etwa 210° durch Auftreten des ganz charakteristischen azurblauen Dampfes bestimmen. Die Hydrolyse ergibt neben Bromwasserstoff, Perrheniumsäure und Rhenium-IV-hydroxyd, wodurch die Sechswertigkeit des Rheniums in dieser Verbindung bestätigt erscheint.

Die Apparatur zur Gewinnung des blauen Oxybromides war der oben beschriebenen Form ähnlich, doch hatte das Verbrennungsrohr eine größere Länge und der Durchmesser wurde so eng gehalten, daß das kleinste Schiffchen eben eingeführt werden konnte. Das mit Rheniummetall gefüllte Schiffchen wurde so nahe an das eingeschliffene Gaszuleitungsrohr gebracht, als es die Flamme des Brenners gestattete. Nun folgte ein leerer Raum von etwa 25 cm, an dem sich eine Schichte mittelgroben Quarzes, der mit Rheniummetall vermengt war, anschloß. Diese Schichte wird durch zwei kleine Porzellansiebblättchen gehalten und füllt auf etwa 10 cm das ganze Rohr aus. Bei einem engen Rohr genügen 1—2 g Metall. Ein kurzer gerader Teil führt hierauf zum V-Stück an dem 4 Abschmelzgefäße angeblasen sind. Die Gaszuleitung wird so angeordnet, daß von beiden Seiten abwechselnd Gase zugeführt werden können, wodurch ein mehrmaliges Sublimieren über die Quarzschichte ermöglicht wird.

Zu Beginn des Versuches leitet man durch das Verbrennungsrohr einen mit Bromdampf beladenen Stickstoffstrom, der trockene Luft oder Sauerstoff enthält. Unter diesen Bedingungen wird beim Erhitzen das Metall zum größten Teil in  $\text{ReO}_3\text{Br}$  umgewandelt. Gleichzeitig kühlt man mit Kohlensäureschnee den leer gehaltenen Teil des Rohres und sorgt, daß in der Quarzschichte keine Abscheidung eintritt. Ist der Inhalt des Schiffchens verflüchtigt, entfernt man die Kühlung und verdrängt völlig in der Apparatur den Sauerstoff durch Stickstoff. Nun taucht man das V-Stück in ein Alkohol-Kältebad, erwärmt die Quarzschichte zur schwachen Rotglut und sublimiert im Brom-Stickstoffstrom die Substanz in den gekühlten Teil. Obwohl eine sichtbare Vermehrung des blauen Oxybromides stattgefunden hat, ist die Ausbeute noch zu gering. Man schaltet deshalb den Gasstrom in die entgegengesetzte Richtung, kühlt den leeren Teil des Rohres und treibt den Inhalt des V-Stückes zurück. Diese Operation wieder-

holt man noch einmal, sammelt im V-Stück das Reaktionsprodukt und trennt bei etwa 300° im Brom-Stickstoffstrom das bei der Reduktion entstandene Tribromid von den Oxybromiden. Diese Scheidung ist nicht vollkommen, weshalb sie wiederholt werden muß. In der zweiten Vorlage befinden sich nun das kondensierte Brom und die Oxydbromide, aus denen das  $\text{ReO}_3\text{Br}$  durch Erwärmen auf 163° in die dritte Vorlage destilliert wird. Das zweite Abschmelzgefäß wird auf normale Temperatur gebracht und hierauf das okkludierte Brom durch reinen Stickstoff entfernt. Nach etwa einer Stunde wird diese Vorlage abgeschmolzen. Das so gewonnene violettschwarze Produkt ist frei von Tribromid und Trioxybromid, hält jedoch hartnäckig 1—2% Brom zurück, das nur unter Gefahr des Zerfalles entfernt werden kann. Es wurden Präparate mehrerer Versuche analysiert.

Präp. Nr.	Auswaage			Differenz		
	Einwaage	Nitronperrhenat	AgBr	% Re	% Br	% O
1	0·0762	0·1123	0·0775	48·72	43·28	8·00
2	0·08024	0·1181	0·0820	48·65	43·49	7·86

1 Re . . . . .	186·31	Ber. 49·26	Gef. 48·68	Mittelwert
2 O . . . . .	32·00	8·47	7·94	„
2 Br . . . . .	159·84	42·27	43·38	„
	<u>378·15</u>	<u>100·00</u>	<u>100·00</u>	

Auch die anderen Fraktionen wurden auf ihre quantitative Zusammensetzung geprüft. Das schwerflüchtige Präparat, das sich in der ersten Vorlage ansammelt, ist reines Rheniumtribromid. Es hydrolysiert in Wasser, wird aber auf Zusatz von Salzsäure zu einer tiefroten beständigen Flüssigkeit gelöst.

Präp. Nr.	Auswaage			Differenz		
	Einwaage	Nitronperrhenat	AgBr	% Re	% Br	% O
1	0·01104	0·0146	0·0147	43·72	56·66	—
1 Re . . . . .	186·31	Ber. 43·72	Gef. 43·72			
3 Br . . . . .	239·76	56·28	56·66			
	<u>426·07</u>	<u>100·00</u>	<u>100·38</u>			

Der leichtflüchtige Anteil, der sich in der Vorlage 3 und 4 befindet, besteht zum Großteil aus Rheniumtrioxybromid, das etwa 10% blaues Oxybromid enthält. Bei der Hydrolyse zeigen diese Verbindungen ein verschiedenes Verhalten, indem das Trioxybromid zu Perrheniumsäure und Bromwasserstoff zerfällt, wäh-

rend das Dioxydibromid zuerst Rheniumsäure liefert, die sofort eine Zerlegung in die Perrheniumsäure und in das Rhenium-IV-hydroxyd erfährt. Demnach wäre es möglich, aus dem Gewichte des Rhenium-IV-hydroxydniederschlages auf den Gehalt des Präparates und auf die Zusammensetzung des blauen Oxybromides zu schließen. Berücksichtigt man die präparative Erfahrung, daß diese Verbindungen Brom sehr hartnäckig zurückhalten, und daß bei sorgfältigem Arbeiten höchstens 2% an freiem Halogen vorhanden sind, so findet man eine gute Übereinstimmung mit der auf direktem Wege gefundenen Zusammensetzung.