ETH zürich

ETH Library

Ueber Cyankomplexe des Rheniums im Wertigkeitsbereich von 1-5

Doctoral Thesis

Author(s):
Meier, Jürg

Publication date:
1955

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098704

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Prom. Nr. 2461

Ueber Cyankomplexe des Rheniums im Wertigkeitsbereich von 1-5

VON DER

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG

DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

JÜRG MEIER
VON ZÜRICH

REFERENT: HERR PROF. DR. W. D. TREADWELL
KORREFERENT: HERR PROF. DR. G. TRÜMPLER

BRUNNER & BODMER ZÜRICH
1955

D. ZUSAMMENFASSUNG

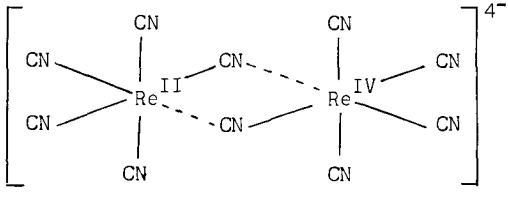
1. Die Reduzierbarkeit von Perrheniumsäure wurde in saurer Komplexbildner-freier und Komplexbildner-haltiger Lösung untersucht.

2. Ausgehend von Rheniumchlorid wurden zwei bisher unbekannte Cyankomplexe hergestellt:

   - mit wenig Kaliumcyanid entsteht $[Re(2)Re(4)(CN)_8]^{2-}$
   - bei grossem Ueberschuss an Kaliumcyanid bildet sich $[Re(2)Re(4)(CN)_{>8}]$

   Die Bestimmung der Valenzverteilung wurde durch potentiometrische, diejenige des Cyan-Gehaltes durch potentiometrische und konduktometrische Untersuchungen vorgenommen.

3. Die auf Grund des Experimentes aufgestellte Formulierung $[Re(2)Re(4)(CN)_{>8}]$ kann durch theoretische Ueberlegungen präzisiert werden zu:



   Die Valenzverteilung eines solchen d^2sp^3-Komplexes ist von oktraedrischer Symmetrie.
   Diese Formulierung muss auch für die abgeleiteten Komplexe verschiedener Wertigkeit gültig sein.

4. Die Untersuchung der zeitlichen Veränderungen des Komplexes ergab, dass er mit einem Komplex der Form $[Re(1)Re(5)(CN)_{10}]^{4-}$ in einem Gleichgewicht steht.

5. Aus der Valenzverteilung der erwähnten Komplexe ergibt sich, dass die Disproportionierung des dreiwertigen Rheniums nicht in bisher angenommener Weise verläuft.
   Es muss ein h ä l f t i g e s Disproportionierungsschema angenommen werden:

   $$2\ Re(3) \rightleftharpoons Re(2) + Re(4)$$

6. Durch Reduktion von $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]^{4-}$ mit Natriumhexacyanomanganat-(1) wurde ein gemischt 1-2 wertiger Komplex erhalten: $[Re(1)Re(2)(CN)_{10}]^{7-}$

7. Bei der Reduktion von $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]^{4-}$ mit Natriumamalgam entstand ein dem Hexacyanomanganat-(1) analoger Komplex des einwertigen Rheniums: $[Re(1)(CN)_6]^{5-}$.

8. Eine Anzahl als Zwischenstufen festgestellte, ebenfalls neue Cyankomplexe sind in der ZUSAMMENSTELLUNG DER AUSGEFUEHRTEN REAKTIONEN (Seite 83) aufgeführt.