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

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W. D. TREADWELL

möchte ich auch an dieser Stelle für seine vielseitigen, wertvollen Ratschläge und Anregungen meinen herzlichen Dank aussprechen.

Meiner lieben Frau

gewidmet

Leer - Vide - Empty

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL 8

A. Allgemeines 8

B. Literaturzusammenstellung 9

I. Valenzstufen des Rheniums 9
II. Komplexe des Rheniums 15
III. Herstellungsmöglichkeiten niederwertiger Cyan-Komplexe 17

C. Literaturbesprechung 18

D. Komplextheorie 20

I. Elektrostatische Theorie 20
II. Theorie von SIDGWICK und PAULING 22
III. Anwendung auf das Rhenium 23

E. Farbe und Konstitution 25

EXPERIMENTELLER TEIL 27

A. Allgemeines und Apparatives 27

I. Reinheitsprüfung der Rheniumpräparate 27

1. Quantitative Bestimmung des Rheniums 27
a) Im Metall 27
b) In Rheniumtrichlorid 28

2. Qualitative Bestimmung der Verunreinigungen 28
a) Im Metall 28
b) In Rheniumtrichlorid 28

3. Reinheit der Präparate 29

II. Apparatur 29

1. Reinigung des Stickstoffs 29
2. Titrationsapparatur 30
3. Bereitung und Transport von Lösungen unter Luftabschluss 31
4. Reduktionszellen 31
5. Absorptionsspektren 33
6. Gesamtapparatur 35

B. Versuche 37

I. Redox-Untersuchungen in saurem Milieu 37

1. Reduktion im Jones-Reduktor mit Zinkamalgam 37
2. Reduktion mit zweiwertigem Chrom 38
3. Reduktion mit zweiwertigem Zinn 42
a) Ohne Zusatz 42
b) Zusatz von Komplexbildnern 47

II. Redoxuntersuchungen in alkalischem Milieu 52

III. Komplexe Rheniumverbindungen 57

1. Cyankomplexe ausgehend von dreiwertigem Rhenium 57
2. Cyanidbestimmung im Re(2)-Re(4)-Komplex 67
3. Cyankomplexe des ein- und zweiwertigen Rheniums 75
a) Reduktion mit Hexacyanomanganat-1 75
b) Reduktion mit Natriumamalgam 80

C. Zusammenstellung der ausgeführten Reaktionen 83

D. Zusammenfassung 84

E. Literaturverzeichnis 85

EINLEITUNG

Vor einiger Zeit wurden an diesem Institut die Cyan-Komplexe des ein- und zweiwertigen Mangans untersucht (1). Dabei wurde zum ersten Mal Kaliumhexacyanomanganat-1 in grosser Reinheit erhalten und dessen Konstitution einwandfrei sichergestellt.

Es erscheint deshalb von Interesse, die Untersuchungen auch auf das Rhenium auszudehnen; dieses Gebiet ist bisher noch völlig unbekannt.

THEORETISCHER TEIL

A. ALLGEMEINES

Rhenium steht in der 6. Periode der Gruppe 7a des periodischen Systems. Es sind demnach Analogien zu erwarten einerseits zwischen dem Rhenium und den andern Elementen der 7a-Gruppe - speziell dem Mangan -, andererseits zwischen Rhenium und dem Element in der 5. Periode der 6a-Gruppe, dem Molybdän.

In mancher Hinsicht ist die Verwandtschaft in der Diagonale des periodischen Systems enger als innerhalb der Gruppe. Neben hoher Schmelztemperatur (3440 $\pm$ 50°K), hoher Dichte (21,0) und extremer Härte des Rheniums ist seine Vergesellschaftung mit Molybdän in den natürlichen Vorkommen wohl am auffallendsten.

Wichtigste Quelle für seine Herstellung ist Molybdänit. Ausgehend von einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-6} wird es stufenweise angereichert. Die Oxyde, Sulfide oder Halogenide können dann im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur zum Metall reduziert werden.

Ausser der Spektralanalyse (7) sind sämtliche Bestimmungsmethoden auf eine Trennung des Rheniums vom Molybdän angewiesen. Deshalb ist diese Trennung, verbunden mit einem empfindlichen, möglichst quantitativen Spurennachweis eines der meistbearbeiteten Probleme in der Analytik des Rheniums.

GEILMANN (3,18) erreicht eine Anreicherung des Rheniums durch Destillation aus schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung, wobei Rhenium quantitativ, Molybdän jedoch nur teilweise übergeht. Aus dem Destillat wird Molybdän mit 8-Hydroxychinolin abgetrennt.

ALEXANDER (4) schlägt eine chromatographische Trennung vor.

HOFFMANN und LUNDELL (5) ziehen Nutzen aus der unterschiedlichen Verteilung von Perrhenat und Molybdat zwischen Aether und Salzsäure.

Eine Verteilung zwischen zwei Phasen benützt auch TRIBALAT (6): In alkalischem Milieu lässt sich Tetraphenylarsonium-Perrhenat mit Chloroform ausschütteln, während Molybdän in der wässerigen Schicht bleibt. Die Methode lässt sich bis zu einem Gewichtsverhältnis $\frac{\text{Rhenium}}{\text{Mineral}} = 10^{-7}$ anwenden.

Das auf die eine oder andere Art isolierte Rhenium lässt sich nach folgenden Methoden quantitativ bestimmen:

a) g r a v i m e t r i s c h mit Nitron (1,4-diphenyl-3,5-endo-anilino-4,5-dihydro-1,2,4-triazol) nach (8).

b) c o l o r i m e t r i s c h : Perrhenat wird in salzsaurer Lösung in Anwesenheit von Rhodanid mit Zinnchlorür reduziert. Es entsteht ein roter Rhodanid-Komplex des Rheniums.

c) e l e k t r o l y t i s c h nach (10) durch Abscheidung aus verdünnter Schwefelsäure bei 70° C.

d) a c i d i m e t r i s c h nach (11): Perrhenat wird in freie Perrheniumsäure übergeführt. Da es sich um eine starke Säure handelt, kann mit Lauge auf beliebige Indikatoren im Bereich p_H 3 - 10 titriert werden.

e) p o l a r o g r a p h i s c h nach (12,13,29).

Für Spurenbestimmungen kommen die beiden folgenden halbquantitativen Nachweise in Frage:

a) c o l o r i m e t r i s c h durch Komplexbildung zwischen Perrhenat und Dithiol (1-methyl-3,4-dimercaptobenzol) in salzsaurer Lösung nach (14). Empfindlichkeit 5,5.

b) k a t a l y t i s c h nach (15) und (16): Anwesenheit von Perrhenat katalysiert in stark salzsaurer Lösung die Reduktion von Natriumtellurat durch Zinnchlorür zu schwarzem Metall.
Empfindlichkeit: 6-8.

Metallisches Rhenium zeigt nicht oxydierenden Säuren gegenüber recht edlen Charakter. VAN ARKEL (19) gibt das Potential einer Rhenium-Elektrode in 2n Schwefelsäure mit 0,6V an. Dagegen wird das Metall bereits von Perhydrol zu Perrheniumsäure gelöst.

Einige der besprochenen Eigenschaften haben dem Rhenium, trotz des sehr hohen Preises, zu einer beschränkten technischen Anwendung verholfen:

Sein kleiner Dampfdruck, der sogar unter demjenigen des Wolframs liegen soll, macht es für die Glühlampenindustrie interessant.

Grosse chemische Beständigkeit, verbunden mit hoher Abriebfestigkeit, bewirken Eignung von Rhenium-Legierungen für Kontaktflächen und Schreibspitzen.

Platin-Rhenium/Platin Thermoelemente geben hohe Thermospannungen.

Zahlreiche Patente befassen sich mit Rhenium als Hydrierungskatalysator.

Physiologische Bedeutung scheint dem Rhenium nicht zuzukommen.

B. LITERATURZUSAMMENSTELLUNG.

I. VALENZSTUFEN DES RHENIUMS

Von -1 bis +7 sind alle Valenzstufen des Rheniums bekannt. Naturgemäss befasst sich der grösste Teil aller Arbeiten mit den einfacher zu handhabenden höherwertigen Rhenium-Verbindungen, während über die niederen Oxydationsstufen noch wenig sicheres bekannt ist.

Es wird bei dieser Literaturauswahl so vorgegangen, dass sämtliche bisherigen Publikationen über 2- und tieferwertiges Rhenium erfasst werden; von den Arbeiten über 3- und höherwertiges Rhenium wird nur eine Auswahl berücksichtigt.

Bereits wenige Jahre nach der ersten Isolierung von Rhenium durch J. und W. NODDACK-TACKE (20,21), veröffentlichten dieselben Autoren einen Bericht über 1- und 2-wertiges Rhenium. Stark salz- oder schwefelsaure Lösungen werden unter Eiskühlung mit Zink- oder Natriumamalgam reduziert. Die

anfänglich rote Lösung färbt sich dabei blauviolett. Die Titration der Reaktionsprodukte mit Chromat verbraucht 6 Aequivalente Sauerstoff; somit liegt Re(1) vor.

Re(1) reduziert in saurer Lösung Re(7) zu Re(4), wobei das Re(1) in Re(3) übergeht. Durch Zusatz von Lauge zu Re(1) scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. - Feste Verbindungen des einwertigen Rheniums können nicht erhalten werden. -

Das Auftreten von Re(2) wird bei der Disproportionierung der Doppelchloride des vierwertigen Rheniums beobachtet. Die reine Re(2)-Lösung ist braun. Beim Verdünnen oder bei Zusatz einer Base tritt Hydrolyse unter Entfärbung der Lösung und Abscheidung eines hellbraunen Niederschlags ein. Oxydationsmittel, wie H_2O_2, CrO_3, V_2O_5, Fe^{+++} führen leicht zu Re(4) und allmählich zu Re(7). Für die Disproportionierung des Rheniums in alkalischer Lösung wird folgendes Schema angenommen:

für Re(4):

$$2\ Re(4) \longrightarrow Re(3) + Re(5)$$
$$3\ Re(5) \longrightarrow 2\ Re(4) + Re(7)$$
$$3\ Re(3) \longrightarrow 2\ Re(2) + Re(5)$$

für Re(3):

$$3\ Re(3) \longrightarrow 2\ Re(2) + Re(5)$$
$$3\ Re(5) \longrightarrow 2\ Re(4) + Re(7)$$

In engem Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wird auch das Problem der Valenzbestimmung besprochen.

GEILMANN und WRIGGE (22) bearbeiten nur kurze Zeit später die gleiche Frage genauer und umfassender. Nach ihren Angaben ist die Tabelle auf Seite 11 zusammengestellt.

Im Jahre 1937 stellen LUNDELL und KNOWLES (23) erstmals minus einwertiges Rhenium her. Es geht den Autoren vor allem darum, zu zeigen, dass Rhenium in seinem valenzmässigen Verhalten eher zu den Halogenen als zur Mangan-Reihe gehört.

Dem Reduktionsvorgang

$$ReO_4^- + 8\ H^+ + 8\ e \longrightarrow Re(-1) + 4\ HOH$$

werden die analogen Reduktionen aus der Halogenreihe zur Seite gestellt:

$$JO_4^- + 8\ H^+ + 8\ e \longrightarrow J(-1) + 4\ HOH$$

$$BrO_3^- + 6\ H^+ + 6\ e \longrightarrow Br(-1) + 3\ HOH$$

Experimentelle Bedingungen: ca. 0,01 m Perrhenatlösung in 5%iger Schwefelsäure wird unter Eiskühlung im Jones-Reduktor mit granuliertem 5%igem Zinkamalgam in CO_2-Schutzatmosphäre reduziert.

Methoden der Valenzbestimmung:

a) Titration mit Permanganat, z.T. potentiometrisch
b) Ueberschusstitration mit Ferrisulphat
c) Ueberschusstitration mit Molybdänsäure

Die im Durchschnitt erzielte Wertigkeit des Rheniums ist -1,04.

Oxydations-Mittel	Milieu	Verfahren	Eignung
Fe^{+++} $E_o = +0,75$ V	sauer	Mit Ueberschuss kochen. Mit $KMnO_4$ Fe^{++} titrieren	gut für Re(4)- und Re(6)-Oxyde. $ReCl_3$ kochen! unbrauchbar für $K_2[ReCl_6]$
$Cr_2O_7^{--}$ $E_o = +1,3$ V	sauer	Mit Ueberschuss erwärmen. + Ueberschuss Fe^{++}. Fe^{++}(=verbrauchtes $Cr_2O_7^{--}$) mit MnO_4^- titrieren	wie oben
Ce^{++++} $E_o = 1,5$ V	sauer	Ueberschuss-titration	wie oben; bei längerem Kochen auch für $K_2[ReCl_6]$ brauchbar
CrO_4^{--} $E_o = -0,12$ V	alkalisch	Oxydation alkalisch.Ansäuern, Ueberschuss bestimmen	gut für $ReCl_3$ und $K_2[ReCl_6]$
MnO_4^- $E_o = +0,54$ V	alkalisch	Mit Ueberschuss kochen	Für $ReCl_3$, nicht für $K_2[ReCl_6]$. Zersetzung des MnO_4^-!
Fe^{+++}	alkalisch	Hydrolyse alkalisch.Oxydation sauer	$ReCl_3$

Bei 50°C verläuft folgender Vorgang:

$$HRe + H_2SO_4 \longrightarrow HReO + HOH + SO_2$$

Re(+1) ist hell bernsteingelb; die Färbung wird auch im Verlaufe der Oxydation von Re(-1) beobachtet. Alle andern, sowohl im Reduktions- wie im Oxydationsprozess durchlaufenen Valenzstufen sind ungefärbt.

Fast zur gleichen Zeit berichten YOUNG und IRVINE (24) über die Herstellung von Rhenium(1)oxyd und Rhenium(2)oxyd. Etwa 0,005 m Perrheniumsäure

in 0,2 n Salzsäure wird mit einem grossen Ueberschuss an metallischem Zink unter Luftabschluss zur Reaktion gebracht. Alle 24 h wird erneut starke Salzsäure zugefügt, bis die Gasentwicklung zum Stillstand kommt. Aus dem Rückstand werden die höheren Oxyde weggelöst, und der schwarze Niederschlag der Analyse unterworfen.

Der Rhenium-Gehalt wird durch Oxydation zum Perrhenat und anschliessende Fällung mit Nitron bestimmt. Zink und Chlorid sind nur in unbedeutenden Mengen nachweisbar. Ein Röntgendiagramm gibt das Bild eines typisch amorphen Körpers; die An- oder Abwesenheit von metallischem Rhenium kann nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Zur Valenzbestimmung wird eine Probe des Materials im geschlossenen Gefäss mit Sauerstoff erwärmt. Aus dem Sauerstoffverbrauch und der vorher bestimmten Rhenium-Menge ergibt sich der Valenzwert +1.

Wird zur Reduktion der Perrhenat-Lösung Cadmium statt Zink verwendet, so entsteht ReO.1 aq. Es hat ähnliche Eigenschaften wie Re_2O.2 aq. Durch Luftsauerstoff wird es nur langsam angegriffen.

Beide Oxyde werden in Ausbeuten von rund 25% erhalten. Alle Operationen werden in einer sauerstoffreien CO_2-Atmosphäre durchgeführt.

O. und F. TOMICEK (25) können die Angaben von LUNDELL und KNOWLES über die Herstellung von Re(-1) durch Reduktion von Perrheniumsäure mit Zinkamagam bestätigen. Gleichzeitig untersuchen sie auch die Eignung anderer Amalgame zur Reduktion der Perrheniumsäure. Ihre Resultate können zusammenfassend dargestellt werden:

a) Reduktion mit Bi-amalgam

$ReO_4^- \xrightarrow{80\%\ H_2SO_4} Re(4,8)$ blau

$ReO_4^- \xrightarrow{40\text{-}50\%\ H_2SO_4} Re(4)$ braun

b) Reduktion mit Pb-amalgam

$ReO_4^- \xrightarrow{10\%\ HCl} Re(4)$ braun

c) Reduktion mit Cd-amalgam

$ReO_4^- \xrightarrow{20\text{-}25\%\ H_2SO_4} Re(4)$ braun

d) Reduktion mit gesättigtem Zn-amalgam

$ReO_4^- \xrightarrow{40\%\ H_2SO_4} Re(3,5)$ oliv-grün

$ReO_4^- \xrightarrow{10\%\ HCl} Re(-1)$

e) Reduktion mit verdünntem Zn-amalgam

$ReO_4 \xrightarrow{35\text{-}40\%\ H_2SO_4} Re(4)$

Eine weitere Bestätigung, dass nach dem LUNDELL'schen Verfahren tatsächlich Re(-1) herstellbar ist, liefern E.K. MAUN und N. DAVIDSON (30). Sie nehmen auch einige Absorptionsspektren von Re(-1) und höheren Valenzstufen auf, ohne jedoch Spektrum und Valenzstufen einander zweifelsfrei zuordnen zu können.- Es gelingt nicht, eine feste Verbindung von Re(-1) zu erhalten.

LINGANE (13,27) untersucht die Valenzstufen des Rheniums polarographisch. In phosphatgepufferter Perrhenat-Lösung vom p_H 7 wurde bei -1,6 V eine katalytische Stufe gemessen. Für ihre Entstehung wird folgender Mechanismus angenommen:

$$Re(7) + 8\,e \longrightarrow Re(-1) \qquad (1)$$
$$Re(-1) + 2\,H^+ \longrightarrow Re(+1) + H_2 \qquad (2)$$
$$Re(+1) + 2\,e \longrightarrow Re(-1) \qquad (3)$$

Der kleine Bruchteil des Totalstromes, der der 8-Elektronen-Reduktion zum Re(-1) zugehört, muss durch Diffusion bestimmt sein. Der Rest soll rascher gegenseitiger Wiederholung der Reaktionen 2 und 3 zugeschrieben werden. Aehnliche Kurven werden auch in andern Lösungen erhalten.

Re(-1), das nach der Methode von LUNDELL und KNOWLES hergestellt worden ist, wird anodisch polarographiert. Die Interpretation ist sehr schwierig. LINGANE ordnet die drei Wellen der Oxydation zu den Wertigkeitsstufen 2, 5 und 7, RULFS und ELVING (28) den Stufen 1, 2, 3 zu.

Das anodische Polarogramm von Re(+1), das in bekannter Weise aus Re(-1) erhalten werden kann, zeigt, dass nicht tatsächlich Re(+1) vorliegt, sondern ein Gemisch von Re(-1) und höheren Oxydationsstufen in solchem Verhältnis, dass die durchschnittliche Wertigkeit +1 beträgt.

Unabhängig von den beiden andern Autoren hat R. GEYER (29) Rhenium polarographisch untersucht. In alkalischem bis schwach saurem Gebiet erhält er zwei Stufen, die er mit den Reaktionen

$$ReO_4^- \longrightarrow Re(o)$$
$$Re(o) \longrightarrow Re(-1)$$

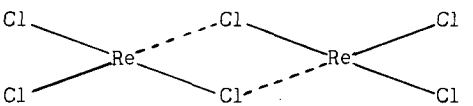
erklärt. In mässiger starker Säure sind die Halbwellenpotentiale der analogen Reduktionen um rund 0,2 V verschoben. In starker Säure ist die erste Stufe in zwei kleinere aufgelöst, sodass folgende Teilreaktionen angenommen werden:

$$ReO_4^- \longrightarrow Re(4)$$
$$Re(4) \longrightarrow Re(o)$$
$$Re(o) \longrightarrow Re(-1)$$

Der Autor bemüht sich, die Interpretation seiner polarographischen Reduktionen durch Vergleich mit, auf bekanntem Wege hergestellten Rhenium-Präparaten der in Frage stehenden Valenzstufen zu belegen.

Um auch einen Ueberblick über die Reaktionen der höheren Valenzstufen des Rheniums zu gewinnen, werden in der Folge einige Untersuchungen dieser interessanten Redox-Verhältnisse referiert.

Die chemischen Eigenschaften von Rheniumtrichlorid sind bisher vor allem von GEILMANN und WRIGGE (31) ernsthaft untersucht worden. Das rote Trichlorid ist in Wasser nicht ionisiert. Es liegt wahrscheinlich als Dimeres



vor. In schwach saurer bis alkalischer Lösung tritt leicht Hydrolyse ein, wobei sich Sesquioxyd mit wechselndem Chlorgehalt abscheidet. Re_2O_3 ist ausserordentlich leicht oxydierbar; es zersetzt sogar Wasser unter Wasserstoffentwicklung. Auch diese Autoren beobachten Disproportionierung des drei- und fünfwertigen Rheniums; der Mechanismus wird jedoch nicht näher untersucht,

sondern auf die bereits besprochene NODDACK'sche Hypothese verwiesen.

Die Reduktion von höherwertigem Rhenium in saurer Lösung ist von verschiedenen Autoren bearbeitet worden.

MANCHOT und DUESING (33,32) reduzieren K_2ReCl_6 kathodisch unter verschiedenen Bedingungen. Eine obere Grenze der Säurekonzentration (ca. 4 n), oberhalb welcher K_2ReCl_6 infolge starker Stabilisierung kaum reduzierbar ist, und eine untere Grenze (ca. 1 n Säure), wo bereits Hydrolyse der Reduktionsprodukte eintritt, schliessen ein p_H-Gebiet ein, wo Re(4) um 1 Valenz zu Re(3) reduziert werden kann. Das Reaktionsprodukt dürfte jedoch kaum einheitlich sein; deshalb können wohl die bei dessen Aufoxydation in reicher Fülle auftretenden Farberscheinungen nicht immer mit entsprechenden Valenzstufen in Zusammenhang gebracht werden.

Vom Perrhenat ausgehend gelangt TURKIEWICZ (34) durch Reduktion mit Chromosalzen zu vierwertigem Rhenium, welches auf Zusatz von Alkali als $ReO_2 \cdot x\ H_2O$ abgetrennt werden kann. Jodid katalysiert die Reduktion.

HOELEMANN (35) baut diese Untersuchungen mit einer grösseren Auswahl an Reduktionsmitteln von abgestuftem Redox-Potential weiter aus und verfolgt den Verlauf der Reduktion potentiometrisch. Fe^{++}, Sn^{++} und Ti^{+++} reduzieren um 2 Valenzen bis zu Re(5).

Das ganze Problem der Reduktion von Perrhenaten mit den verschiedensten Reduktionsmitteln, unter Berücksichtigung von Disproportionierungen und katalytischen Beeinflussungen, ist angesichts der früheren, stark divergierenden Resultate in neuerer Zeit von TRIBALAT (6) nochmals überarbeitet worden.

In einer systematischen Reihe von Vorversuchen wird qualitativ ermittelt, welche Reduktionsmittel überhaupt auf Perrheniumsäure einwirken:

E_H in Volt	Reduktionsmittel	Reduktionswirkung
0,70	Ferrocyanid	keine
0,64	Rhodanid	sehr langsam, stark sauer
0,60	Schwefeldioxyd	keine
0,60	Jodid	nur in stark saurem Milieu
0,45	Hydrazin	keine
0,35	Hydroxylamin	keine
0,55	Arsenige Säure	keine
0,20	Silber	nur stark sauer, langsam
0,0	Quecksilber	in 10 n HCl erst beim Erhitzen

Erfolgreiche Reduktionen sind demnach nur zu erwarten mit:

Ti^{+++}	$E_H \sim 0{,}0$ V	bei p_H o
Sn^{++}	$\sim -0{,}14$V	"
V^{++}	$\sim -0{,}20$V	"
Cr^{++}	$\sim -0{,}40$V	"

Wird Perrheniumsäure in 4-10 n Salzsäure mit Z i n n (2) c h l o r i d in üblicher Weise titriert, so ist nach Zugabe von 2 Aequivalenten ein deutlicher Potentialsprung festzustellen. Die Valenzstufe 5 ist jedoch nicht sta-

bil; nach längerem Stehen steigt das Potential wieder zu positiven Werten an. Titriert man sehr langsam weiter, so wird der endgültige Potentialsprung nach Zugabe eines weiteren Aequivalents Sn^{++} erreicht. Bei genügend langsamer Titration verschmelzen die beiden Stufen.

Das ganze Reaktionsschema lautet:

$$\begin{array}{lcl} 3\ Re(7) + 2\ e & \rightarrow & Re(5) \\ \underline{3\ Re(5)} & & \underline{\rightarrow 2Re(4) + Re(7)} \\ 2\ Re(7) + 6\ e & \rightarrow & 2Re(4) \end{array}$$

Je verdünnter die Säure, um so rascher verläuft die Disproportionierung.

Andeutungen von Re(3) zeigen, dass bei höherem p_H Re(4) in einem weiteren Disproportionierungsvorgang mit noch tieferen Wertigkeitsstufen im Gleichgewicht steht.

Reduktionen mit Chrom(2)chlorid stimmen mit früheren Arbeiten überein.

Titan(3)salze reduzieren langsam, ohne Zwischenstufe, bis zu Re(4).

Mit Vanadin(2)salzen werden keine brauchbaren Resultate erhalten. Die Potentialstufen sind undeutlich und schlecht reproduzierbar.

Bei der Reduktion einer Perrhenat-Lösung in 4 n Salzsäure mit Zinkamalgam wird Ausscheidung eines braunen Niederschlags erhalten. Valenzbestimmung mit Chlorwasser oder Permanganat ergibt, dass die Reduktion bis zu Re(2), zum Teil vielleicht zu Re(1) geführt hat.

II. KOMPLEXE DES RHENIUMS

Das für uns interessanteste Gebiet der Cyankomplexe ist erst sehr spärlich bearbeitet. Um trotzdem einen Einblick in das komplexchemische Verhalten des Rheniums (bevorzugte Wertigkeiten in Komplexen, Koordinationszahlen) zu gewinnen, werden auch einige Komplexe mit andern Liganden in die Betrachtung miteinbezogen.

TURKIEWICZ (34) behandelt frisch gefälltes Rheniumdioxyd mit konzentrierter Kaliumcyanid-Lösung in der Wärme. Dabei entsteht ein orange-gelbes Salz der Zusammensetzung $K_3[ReO(CN)_4OH]$. In saurer Lösung bildet sich $[Re(CN)_4(OH)_2]^{--}$.

Einen ähnlichen, möglicherweise den gleichen Komplex stellen KLEMM und FRISCHMUTH folgendermassen her: Eine konzentrierte Lösung von $K_2[ReCl_6]$ wird mit viel Kaliumcyanid versetzt. Nach kurzem Stehen wird etwas Perhydrol zugefügt, bis eine klare orangefarbige Lösung resultiert. Durch Zugeben von Alkohol scheidet sich ein schweres, dunkles Oel aus, welches abgetrennt und durch Umfällen gereinigt wird. Die Analyse der erhaltenen Kristalle ergibt die Zusammensetzung $K_3[ReO_2(CN)_4]$. Zersetzung des Komplexes erfolgt erst über 300° C. Mit einer Anzahl Kationen zusammen bildet er schwerlösliche Niederschläge.

MORGAN und DAVIES (39) untersuchen verschiedene Salze und Derivate desselben Komplexes. Die Valenzbestimmung des Rheniums durch Oxydation mit Bichromat ergibt Wertigkeiten von 5-5,7, durch Oxydation mit Ce^{++++} Wertigkeiten von 3,8-5,2. Auch einige organische Derivate des Komplexes können isoliert werden.

Mit den von KLEMM und FRISCHMUTH beschriebenen Amminkomplexen $[Re(NH_3)_6]Cl_3$, $[Re(NH_3)_6]Br_3$ und $[Re(NH_3)_x]Cl_5$ ist die Reihe der bis jetzt bekannten, in alkalischem Milieu hergestellten Rhenium-Komplexe abgeschlossen.

Von den übrigen, in neutraler bis saurer Lösung hergestellten Komplexen dürften die Rhodanid-Komplexe den entsprechenden Cyan-Komplexen am nächsten verwandt sein.

Die NODDACKS stellen anlässlich ihrer Untersuchung der niedrigen Wertigkeitsstufen des Rheniums fest, dass Re(2) mit Rhodaniden eine dunkelrote, Re(3) eine gelbbraune Färbung ergibt. Durch Zusatz von Pyridin kann der Re(2)-Komplex als Oel abgetrennt werden. Aus wässriger Lösung lassen sich die Komplexe mit Aether ausschütteln. -Die erhaltenen Verbindungen werden jedoch nicht weiter untersucht.-

Rhodanid-Komplexe von höherwertigem Rhenium beschreibt HOELEMANN (40). Sie werden hergestellt, indem Perrhenat in Gegenwart von Rhodanid mit mittelstarken Reduktionsmitteln, wie Sn^{++}, HJ, HBr, N_2H_4, NH_2OH behandelt wird. Die gleichen Verbindungen werden erhalten, wenn man Rhodanwasserstoffsäure auf metallisches Rhenium einwirken lässt. Einige Kationen geben mit den Komplexen schwerlösliche Verbindungen. Je nach Herstellungsart schwanken Zusammensetzung und Valenz der Komplexsalze in recht weiten Grenzen. Die Wertigkeit des Rheniums dürfte bei ca. 5 liegen.

DRUCE (41) analysiert den Rhodanid-Komplex, der bei der Reduktion von salzsaurer Perrhenatlösung mit Sn^{++} entsteht. Die Resultate ergeben die Konstitution $ReO(CNS)_4$. Rhenium ist hier also 6-wertig. Es gelingt auch, die Pyridin- und Chinolinderivate herzustellen.

TRIBALAT versucht auf einem andern Wege, über die von früheren Autoren verschieden gedeuteten Rhodanid-Komplexe Klarheit zu gewinnen: Durch gemessene Zugabe einer titrierten Zinn(2)chlorid-Lösung zu einer salzsauren, rhodanidhaltigen Perrhenatlösung lässt sich die Reduktion potentiometrisch verfolgen. Gleichzeitig werden nach Einstellung des Gleichgewichts die zugehörigen Extinktionswerte als Job-Kurve aufgetragen. Der Endpunkt muss sich also in doppelter Weise kundtun:

a) durch Potentialsprung
b) durch maximale Extinktion

Beide Werte fallen zusammen und ergeben eine durchschnittliche Wertigkeit des komplexgebundenen Rheniums von 4,5.

Die besten Resultate werden in 1-4 n Salzsäure erhalten. Bei höherer Acidität (8-10 n Salzsäure) beginnt Rhodanid das 7-wertige Rhenium allmählich zu reduzieren. Da die Gleichgewichtseinstellungen sehr langsam erfolgen, dauert jede einzelne Titration viele Stunden. Damit erreicht aber auch die Reduktionswirkung des Rhodanids merkliche Grösse, was einem um ca. 0,5 Aequivalente zu geringen Verbrauch an Zinn(2)chlorid entspricht.

Ein weiterer Vertreter der typisch sauren Rhenium-Komplexe ist das wohlbekannte gelbgrüne Kaliumhexachlororhenat $K_2(ReCl_6)$. Davon ausgehend stellt H. SCHMID (43) einige organische Derivate her und untersucht die Absorptionsverhältnisse. Vom Hexachloro-Komplex des 4-wertigen Rheniums leiten sich auch die beiden Verbindungen $K_4(Re_2OCl_{10})$ und $K_2(ReCl_5OH)$ ab, die nach JEZOWSKA (44) bei der Reduktion von Perrheniumsäure in 30%iger Salzsäure mit Kalium- oder Ammoniumjodid entstehen.

In Fluor und Oxyfluor-Verbindungen zeigt Rhenium durchwegs die Koordinationszahl 6. Das höchste Fluorid ist nach AYNSLEY (46) ReF_6. Auch in der Reihe der Carbonylverbindungen tritt Rhenium bevorzugt koordinativ 6-wertig auf.

Beispiel: $[Re(CO)_5X]$, $X=Cl^-$, Br^-, J^- (45).

In Komplexen mit organischen Säuren tritt Rhenium bevorzugt 4- oder 5-wertig auf; im letzteren Fall wird also eine unbeständige Wertigkeitsstufe stabilisiert.

III. HERSTELLUNGSMOGLICHKEITEN NIEDERWERTIGER CYAN-KOMPLEXE.

Es sollen hier nach der Arbeit von RATHS (1) vor allem diejenigen Reduktionsmethoden besprochen werden, die sich für die einfache und zuverlässige Herstellung von niederwertigen Mangan-Cyan-Komplexen als geeignet erwiesen haben.

Da das Redoxpotential der Cyanid-Komplexe Mn^{+}/Mn^{++} bei - 1056 mV liegt, beschränkt sich die Auswahl auf einige wenige, sehr starke Reduktionsmittel. Ausgangsmaterial kann prinzipiell irgend ein höherwertiger Mangan-Cyan-Komplex sein.

a) Natriumamalgam

Ein von BENT und SWIFT (47) veröffentlichtes Diagramm gibt Auskunft über die Normalpotentiale der Natriumamalgame in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung.

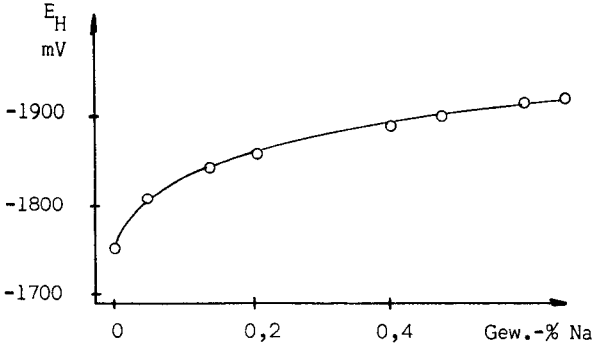


Fig. 1

Es ist daraus ersichtlich, dass bereits schon die niederprozentigen Amalgame sehr kräftige Reduktionsmittel sind. Ein 0,5%iges Amalgam, das noch flüssig ist und damit den Vorteil guter Dosierbarkeit hat, reicht mit seinem Normalpotential von -1906 mV reichlich aus für die Reduktion von $[Mn(2)(CN)_6]$ zu $[Mn(1)(CN)_6]$.

b) Mangan

Das Normalpotential der Reaktion

$$2\ OH^- + Mn \longrightarrow Mn(OH)_2 + 2e$$

liegt in 1 n Alkalihydroxyd bei -1500 mV. Es ist demnach möglich, durch Auflösen von metallischem Mangan in starker Alkalicyanidlösung direkt zum Cyan-

komplex des einwertigen Mangans zu gelangen.

Die nach dieser Methode erzielten Ausbeuten sind allerdings im allgemeinen nicht so gut wie bei der Reduktion mit Natriumamalgam.

c) A l u m i n i u m

Aluminium ist in stark alkalischer Lösung (Aluminatbildung!) ein noch kräftigeres Reduktionsmittel als in saurer Lösung. Bei p_H 11 beträgt das Normalpotential rund -1200mV.

Aluminium zeigt jedoch die unerwünschte Eigenschaft, eine wenig aktive Oberflächenschicht zu bilden. Vor der Reduktion muss sie durch eine Aktivierung mit starker Säure oder Lauge entfernt werden, um das notwendige Potential zu erreichen.

d) E l e k t r o l y t i s c h e R e d u k t i o n

An einer Kathode aus frisch amalgamiertem Kupfer lässt sich die Reduktion in ca. 2 n Kaliumcyanid mit sehr guter Ausbeute durchführen. Die wichtigsten Bedingungen sind: energische Rührung des Elektrolyten und wirksame Kühlung.

C. LITERATURBESPRECHUNG

Valenzstufen

Rhenium, ein den Metallen zuzurechnendes Element, stellt mit seiner Wertigkeitsstufe -1 einen einmaligen Ausnahmefall dar. Mit vollem Recht zählt L. PAULING dieses Phänomen zu den "unsolved problems of structural chemistry" (48).

Die Darstellung erfolgt nach LUNDELL, TOMICEK und MAUN durch Reduktion von hochwertigem Rhenium mit Zinkamalgam in stark saurer Lösung. Unter gleichen, oder doch sehr ähnlichen Versuchbedingungen haben allerdings NODDACK und TRIBALAT nur Valenzstufen zwischen +1 und +2 erhalten.

Die Frage, ob und unter welchen Bedingungen Re(-1) erhalten werden kann, ist also noch nicht widerspruchsfrei abgeklärt.

Die Valenzstufen +1 und +2 sind merkwürdigerweise bedeutend mehr umstritten als die -1 Stufe.

Wie bereits erwähnt, wollen NODDACK und TRIBALAT Re(+1) und Re(+2) bei Bedingungen erhalten haben, unter welchen andere Autoren Re(-1) herstellen.

Am zuverlässigsten haben wohl YOUNG und IRVINE ein Reduktionsprodukt der d u r c h s c h n i t t l i c h e n Wertigkeit +1 bezw. +2 erhalten; ihr Verfahren ist umständlich und langwierig. Nach den Angaben der Autoren selbst ist allerdings eine Entscheidung darüber unmöglich, ob tatsächlich Rhenium(1)oxyd bzw. Rhenium(2)oxyd oder eine Mischung aus Rhenium-Metall und höheren Oxyden vorliegt.

LINGANE, der von der LUNDELL'schen Arbeit ausgehend, die Valenzstufen des Rheniums polarographisch untersucht hat, ist der Ansicht, dass Re(+1) in jedem Fall aus einer Mischung von Re(-1) und höherwertigem Rhenium besteht.

Damit werden eigentlich wieder sämtliche Arbeiten über die +1 Stufe in Frage gestellt; anderseits darf man der polarographischen Abklärung der Valenzstufen im speziellen Fall des Rheniums kein allzu grosses Gewicht beilegen. Das zeigt sich auch darin, dass die drei in Kapitel B I referierten polarographischen Arbeiten (LINGANE, RULFS und ELVING, GEYER) in ihren Resultaten nur wenig gemeinsames zeigen.

Ueber die höheren Wertigkeitsstufen gibt eine ganze Reihe kleinerer Arbeiten Aufschluss. Alle diese Resultate und einiges Neue sind von TRIBALAT zusammengetragen und in einer zweifellos sehr sorgfältigen Arbeit überprüft worden. Redox-Vorgänge zwischen den Valenzstufen 4-7 dürfen damit als weitgehend abgeklärt betrachtet werden.

Hingegen ist das auch von TRIBALAT gestreifte Problem der Disproportionierung der verschiedenen Wertigkeitsstufen noch unbefriedigend geklärt. Während sich diese Autorin auf die Untersuchung der Disproportionierung einer einzigen Wertigkeitsstufe konzentriert, haben die NODDACKS schon sehr früh ein über die ganze Valenzskala des Rheniums sich erstreckendes, grosszügiges Disproportionierungssystem postuliert. Für unsere eigenen Untersuchungen wird die Erkenntnis, dass die Valenzstufen 2,3,4,5,7 des Rheniums durch Disproportionierungsvorgänge alle untereinander in Beziehung stehen, ausserordentlich wertvoll sein. Der quantitative Teil des NODDACK'schen Resultats - sie haben auf Grund der Untersuchung einiger weniger Gleichgewichte ein ganzes System von stöchiometrischen Gleichungen aufgestellt - ist jedoch mit Vorsicht aufzunehmen.

Komplexe

Ein gemeinsames Merkmal der zwei bisher bekannten Rheniumcyankomplexe $K_3[ReO(CN)_4OH]$ und $K_3[ReO_2(CN)_4]$ ist, dass sie beide in oxydierendem Milieu hergestellt werden. Analysenresultate verschiedener Autoren und die Valenzbestimmungen von MORGAN und DAVIES streuen für ein und denselben Komplex sehr stark. Unter diesen Umständen ist es nicht ausgeschlossen, dass die beiden Komplexe grundsätzlich identisch sind; wechselnde Reinheit des untersuchten Präparats und Unklarheit über die Valenz haben verschiedene Autoren zu verschiedener Interpretation der analytischen Daten geführt. Wesentlich ist, dass Rhenium in diesen Cyankomplexen die Koordinationszahl 6 betätigt.

Die wohl endgültige Abklärung eines von verschiedener Seite untersuchten Rhodanid-Komplexes ist S. TRIBALAT zu verdanken. Manche Fehlresultate anderer Autoren können dadurch erklärt werden, dass sie entweder die Reduktionswirkung von Rhodanid auf Perrhenat in stark saurer Lösung einerseits, oder die Reduktionswirkung von Cr(2) auf Rhodanid andrerseits vernachlässigt haben. Für die vorliegende Arbeit wird von besonderem Interesse sein, dass TRIBALAT für den erwähnten Rhodanidkomplex eine Wertigkeit des Rheniums von $4\frac{1}{2}$ gefunden hat. Das heisst also, dass durch Disproportionierung entstandenes, beispielsweise 4 und 5-wertiges Rhenium, durch Komplexbildung im exakten Verhältnis 1:1 stabilisiert wird. In die gleiche Verbindungsklasse gehört ein von SCHMID hergestellter zweikerniger Komplex mit KZ 6.

Für die Stabilisierung unbeständiger Valenzstufen durch Komplexbildung sind mehrere Beispiele angeführt worden.

Z u s a m m e n f a s s e n d kann gesagt werden:

Cyankomplexe von 1-3wertigem Rhenium sind bisher vollkommen unbekannt.

Aus dem allgemeinen komplexchemischen Verhalten des Rheniums, inbesondere in Rhodanidkomplexen, sind zu erwarten:

a) KZ 4 und insbesondere 6
b) Möglichkeit, instabile Valenzstufen durch Komplexbildung zu stabilisieren
c) Tendenz zu Mehrkernkomplexen, ev. mit gemischter Valenz des Rheniums.

Reduktionsmethoden

Die in jeder Beziehung einfachste und übersichtlichste Reduktionsmethode ist die Reduktion mit Natriumamalgam. Ihre Vorzüge sind:

a) Natriumamalgam kann in sehr reiner Form erhalten werden. Da die Zersetzung stark negativer Stoffe schon durch geringfügige Mengen von Verunreinigungen stark begünstigt wird, ist diesem Punkt volle Aufmerksamkeit zu schenken.
b) Die Reduktionskraft kann durch Variation des Natriumgehalts gemäss der wiedergegebenen Potentialkurve den Anforderungen angepasst werden.
c) Es werden keine Fremdionen in die Lösung gebracht.

Es ist wichtig, dass im $[Mn(1)(CN)_6]$ ein sehr kräftiges Reduktionsmittel von bestimmbarer Normalität zur Verfügung steht.

D. KOMPLEXTHEORIE

(36,38,61,62)

Zur Zeit bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten, die Verbindungen höherer Ordnung zu verstehen:

I. ELEKTROSTATISCHE THEORIE

Die elektrostatische Komplextheorie hat ihren Ursprung in Arbeiten von KOSSEL und MAGNUS.

Es wird angenommen, dass die Anziehung zwischen Zentralion und Liganden nur durch Coulomb'sche Kräfte zustande kommt; ebenso werden sich gleichsinnig geladene Liganden-Ionen nach demselben Gesetz abstossen.

Damit lässt sich die potentielle Energie einer solchen Verbindung bestimmen. Wir betrachten einen Komplex der Formel

$$\left[M^{n+} L_z^-\right]^{n-z}$$

M^{n+} = +n-wertiges Zentralion
L^- = -1-wertiges Liganden-Ion
z = Koordinationszahl

Die bindende, negative Energie rührt allein von der Wechselwirkung Zentralion-Liganden her. Jede einzelne Bindung leistet einen Beitrag von

$$- \frac{n}{R_M+R_L}$$

R_M = Radius des Zentralions

R_L = Radius der Liganden

Für insgesamt z solche Bindungen ergibt sich der Totalbetrag der negativen potentiellen Energie zu

$$U_{p1} = - \frac{z.n}{R_M+R_L}$$

Der von der Wechselwirkung der Liganden herrührende positive = abstossende Anteil der potentiellen Energie ist

$$U_{p2} = z.\frac{1}{A}$$

A = Abstand Ligand-Ligand

Nun ist aber A bei gegebenem Symmetrietyp des Komplexaufbaus dem Abstand Zentralion-Ligand proportional; der Faktor g wird als Abschirmungskonstante bezeichnet.

$$A = \frac{1}{g}(R_M+R_L)$$

Durch Einsetzen und Addition von U_{p_1} und U_{p_2} ergibt sich die gesamte elektrostatische Energie des Komplexes:

$$U_p = U_{p1} + U_{p2} = - \frac{z.n}{R_M+R_L} + \frac{z.g}{R_M+R_L} = \underline{- \frac{z(n-g)}{R_M+R_L}}$$

Aus dieser Beziehung ergibt sich sofort, dass ein Komplex umso stabiler ist, je kleiner der Radius des Zentralions ist. Bei gegebener Koordinationszahl und für einen bestimmten Symmetrietyp lassen sich die Werte der Abschirmungskonstanten g berechnen.

Damit ist es nun aber möglich, die Bildungstendenz eines Komplexes rechnerisch zu erfassen. Für einen gegebenen Liganden L ist die Abstandssumme R_L+R_M konstant. Dann kann

$$\Delta U = z(n-g)$$

als Mass für die Bildungsenergie angenommen werden.

Variation von z und Einsetzen des zugehörigen g bei festgehaltenem n ergibt, dass ΔU für jedes n ein Maximum durchläuft; mit andern Worten: jeder Wertigkeit des Zentralions ist eine bevorzugte Koordinationszahl zugeordnet.

Wertigkeit des Zentralions	Bevorzugte Koordinationszahl
1	2
2	4
3	4
4	6
5	6
6	6
7	8

Ganz allgemein trifft die Zunahme der KZ mit ansteigender Wertigkeit des Zentralions zu. Es gibt jedoch immerhin eine beträchtliche Zahl von Komplexen, die sich nicht in dieses Schema einordnen lassen. Insbesondere wird die KZ für viele 1-3wertige Zentralionen zu tief angegeben.

Für solche Fälle ist die Theorie in dem Sinne weiter ausgebaut worden, dass auch die Polarisierbarkeit der Liganden und die damit verbundene Verschiebung des Maximums von ΔU berücksichtigt wird. Das ist insbesondere für leicht polarisierbare und deformierbare Liganden, wie Cyanid und Rhodanid, von Bedeutung.

II. THEORIE VON SIDGWICK UND PAULING

Die MAGNUS'sche Theorie ist insofern ein Extremfall, als sie sämtliche Bindungskräfte eines Komplexes auf rein elektrostatische Wechselwirkungen zurückführt.

Die Theorie von SIDGWICK verkörpert, in ihrer ursprünglichen Form, das andere Extrem, indem sie die Bedeutung des kovalten Bindungsanteils zwischen Zentralion und Liganden überschätzt. Sie geht davon aus, dass von den einsamen Elektronenpaaren jedes Liganden je ein Elektron an das Zentralion abgegeben wird; durch Wechselwirkung dieses Elektrons mit dem zurückgebliebenen kommt es dadurch zur Ausbildung einer Art Edelgasschale von 18 Elektronen.

Die stärkste Stütze dieser Theorie ist, dass sie den Diamagnetismus der Durchdringungskomplexe zwanglos erklärt. Der kräftigste Einwand ist dagegen der, dass das Zentralion nach der Elektronenaufnahme ganz ungewöhnliche Wertigkeiten aufweist. Ein zweiwertiges Kation würde in einem Hexacyano-Komplex in der Tat die formelle Ladung 2-6 = $\underline{-4}$ zeigen.

PAULING hat die SIDGWICK'sche Theorie auf wellenmechanischer Grundlage weiter ausgebaut und damit auch Symmetrie- und Richtungseigenschaften in die Betrachtung miteinbezogen. Grundlegend für diese Behandlung ist die Erscheinung der Hybridisierung. Durch sie werden s,p,d etc. Orbitals von ähnlichem Energieniveau, die für sich allein stark unterschiedliche Symmetrieeigenschaften aufweisen, zu einer Gesamtheit von einheitlicher Symmetrie zusammengefasst. Durch solche Kombinationen entstehen die folgenden wichtigsten Symmetrietypen:

KZ	kombinierende Orbitals	Symmetrietyp nach Hybridisierung
4	sp^3	tetraedrisch
	d^3s	tetraedrisch
	dsp^2	tetragonal, eben
6	d^2sp^3	oktaedrisch
	d^4sp	trigonal-prismatisch

Entscheidend ist, dass die aus der Hybridisierung hervorgegenden Bindungen, verglichen mit normalen σ und π -Bindungen, ausserordentlich stark sind.

Durch die folgenden Massnahmen ist es PAULING gelungen, die ungewöhnlichen formellen Ladungen des Zentralions auf 0 zu reduzieren ("postulate of neutrality"):

a) die unterschiedliche Elektronegativität von Zentralion und Liganden wird berücksichtigt. Dadurch können die ursprünglich rein kovalenten Bindungen jetzt als gemischte Elektronenpaar-Ionen-Bindungen angesehen werden. Der Ionen-Anteil liegt, z.B. für Amminkomplexe bei 50%; in diesem Fall gehen $\frac{Z}{2}$ Elektronen an die Liganden über.

b) Es gibt Fälle, wo der Unterschied der Elektronegativitäten nicht genügend gross ist, um einen Ausgleich der Ladung des Zentralions zu ermöglichen (z.B. CN-Komplexe).

In Anbetracht der hohen Bindungsstärken zwischen Zentralion und Liganden kann diesen Bindungen ein gewisser Doppelbindungscharakter zugesprochen werden. Für diese Bindungsverstärkung werden die nicht hybridisierten d-Orbitals des Zentralions in Anspruch genommen. Das Resultat ist wiederum, dass die negative Ladung des Zentralions abnimmt.

III. ANWENDUNG AUF DAS RHENIUM

Nach der PAULING-Theorie sind nachstehend die Möglichkeiten der Bildung von koordinativ 4- und 6-wertigen Re-CN-Komplexen zusammengestellt.
Es bedeuten:

( ) Orbital
. *Zentralion-eigenes Elektron*
* Von Liganden an Zentralion abgegebenes Elektron

$[Re(1)(CN)_6]$

Effektive Wertigkeit des Re: +1
Formelle " " " : -5
Symmetrietyp : d^2sp^3 oktaedrisch

5d	6s	6p
(..)(..)(..)(*)(*)	(*)	(*)(*)(*)

$[Re(1)(CN)_4]$

Effektive Wertigkeit des Re: +1
Formelle " " " : -3
Symmetrietyp : dsp^2 tetragonal
sp^3 tetraedrisch

5d	6s	6p
(..)(..)(.)(.)(*)	(*)	(*)(*) ( )
(..)(.)(.)(.)(.)	(*)	(*)(*)(*)

$[Re(2)(CN)_6]$

Effektive Wertigkeit des Re: +2
Formelle " " " : -4
Symmetrietyp : d^2sp^3 oktaedrisch

5d	6s	6p
(..)(..)(.)(*)(*)	(*)	(*)(*)(*)

$[Re(2)(CN)_4]$

Effektive Wertigkeit des Re: +2
Formelle " " " : -2
Symmetrietyp : dsp^2 tetragonal
sp^3 tetraedrisch

(..)(.)(.)(.)(*)	(*)	(*)(*)( )
(.)(.)(.)(.)(.)	(*)	(*)(*)(*)

$[Re(3)(CN)_6]$

Effektive Wertigkeit des Re: +3
Formelle " " " : -3
Symmetrietyp : d^2sp^3 oktaedrisch

(..)(.)(.)(*)(*)	(*)	(*)(*)(*)

$[Re(3)(CN)_4]$

Effektive Wertigkeit des Re: +3
Formelle " " " : -1
Symmetrietyp : dsp^2 tetragonal

(.)(.)(.)(.)(*)	(*)	(*)(*)( )

$[Re(4)(CN)_6]$

Effektive Wertigkeit des Re: +4
Formelle " " " : -2
Symmetrietyp : d^2sp^3 oktaedrisch

einzige Möglichkeit!

5d	6s	6p
(.)(.)(.)(*)(*)	(*)	(*)(*)(*)

E. FARBE UND KONSTITUTION VON KOMPLEXEN

Das Grundgesetz aller Spektren, gleichgültig, ob es sich dabei um Emissions- oder Absorptionsspektren, Atom- oder Molekülspektren handelt, lautet

$$\Delta E = E_1 - E_2 = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda}$$

ΔE = mit Elektronensprung verbundene Energiedifferenz
h = Planck'sches Wirkungsquant
ν = Frequenz } des zugeordneten
λ = Wellenlänge } Wellenvorgangs

Während die Atomspektren noch exakt erfasst werden können, sind allgemeine Berechnungen für mehratomige Moleküle noch nicht möglich. Man muss sich vorderhand mit qualitativen bis halb-quantitativen Deutungsversuchen innerhalb eng umrissener Verbindungsklassen begnügen.

Allgemein kann nur gesagt werden, dass die Höhe von Banden durch die Uebergangswahrscheinlichkeit des Elektrons, ihre Lage durch die Energieverhältnisse zwischen Grund- und angeregtem Zustand bestimmt ist.

A. v. KISS (59) hat die Absorptionsspektren einer grossen Zahl von Komplexen untersucht. Er kommt dabei zu folgenden Verallgemeinerungen:

Verstärkung der koordinativen Bindung führt zu Verschärfung der Banden und Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen.

Polymerisation bewirkt Verwischung der Banden.

Es sind prinzipiell folgende Teilbanden möglich:
Bande für die ersten Uebergänge der koordinativen Bindungselektronen
Bande für die ersten Uebergänge der eigenen Elektronen des Zentralatoms

Für den Fall, dass die ersten Uebergänge der koordinativen Bindungselektronen nur einer Lockerung, nicht einer Lösung der Bindung entsprechen, kommt noch eine Dissoziationsbande hinzu.

Ionisationsbande des Zentralatoms

Selektive Absorptionsbanden der Liganden

Je nach Anzahl der besetzten Schalen und der Verschiedenheit der Liganden kann ein Teil der Banden mehrfach auftreten. Aus diesen Teilbanden setzt sich die Extinktionskurve zusammen; bei der Verschmelzung können sich sogar Banden verschiedener Herkunft vereinigen.

Zuordnung der Banden:

Sehr hohe Banden in der Gegend von 2000 Å sind Dissoziationsbanden. Von den anschliessenden niedrigeren Banden ist die erste den ersten Uebergängen der Bindungselektronen, die zweite denen der Zentralatom-eigenen Elektronen zuzuschreiben.

Nach TSUCHIDA (60) ist allerdings die Zuordnung der beiden letzten Banden umgekehrt.

Eine neuere Theorie von HARTMANN ist zur Zeit noch im Ausbau begriffen. Die bisherigen Resultate sind vielversprechend.

Die Zuordnung der Banden ist hier gänzlich verschieden. Der erste steile Anstieg im UV des Spektrums wird dem Uebergang eines Elektrons zwischen Ligand und Zentralatom zugeschrieben.

Längerwellige Absorptionsbanden sind nach dieser neueren Auffassung oft nicht durch Anregung des Zentralatoms zu erklären. Meist ist die Energiedifferenz zwischen Grundterm und erstem angeregten Term so gross, dass ihr niemals ein $\Delta E = h.\nu$ im sichtbaren Gebiet zugeordnet werden könnte.

Es wird nun angenommen, dass in dem durch die Liganden verursachten elektrischen Feld (Komplexfeld) eine Aufspaltung des Grundterms der Aussenelektronen des Zentralatoms eintritt. Das Problem kann rechnerisch exakt gelöst werden; und zwar erschöpft sich die Theorie nicht in einer nur qualitativen Aussage über die A n z a h l der Banden, sondern sie vermag auch ihre L a g e anzugeben.

Auch wenn solche Elektronenübergänge teilweise grundsätzlich verboten sind, so können sie doch in Kombination mit geeigneten Schwingungsveränderungen des Komplexions möglich sein.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen oktraedrischer Komplexe von Ti^{+++}, V^{+++}, Cr^{+++}, Mn^{+++} und Fe^{+++} stimmen mit dem Experiment qualitativ und quantitativ sehr gut überein.

Die Theorie erklärt auch die Aufspaltungen, welche die Banden oktaedrischer Komplexe erfahren, wenn die Symmetrie der Gebilde durch Einführung andersartiger Liganden verringert wird.

Bemerkenswert ist, dass die HARTMANN'sche Theorie grundsätzlich nur elektrostatische Effekte berücksichtigt. Das zeigt wiederum, dass das Anwendungsgebiet der MAGNUS-Komplextheorie doch recht gross ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. ALLGEMEINES UND APPARATIVES

I. REINHEITSPRÜFUNG DER RHENIUM-PRÄPARATE

Für meine Untersuchungen standen folgende Präparate zur Verfügung:

Re-Metall, chemisch rein
$ReCl_3$ purissimum

und zu Vergleichszwecken:

Re-Metall, "specktralrein" Johnson & Matthey mit Analyse

Um über die Art und Menge der Verungreinigungen Aufschluss zu erhalten, wurde nach der folgenden Methode verfahren:

a) Der Gesamtgehalt an Rhenium wird durch die genügend selektive Fällung als Nitron-Perrhenat ermittelt.

b) Durch spektrographische Untersuchung werden die hauptsächlichsten Verunreinigungen qualitativ ermittelt. Auf Grund der Linienintensitäten lässt sich ihre relative Menge abschätzen. Die Summe aller Verunreinigungen entspricht der Differenz zwischen Einwage und dem in a) ermittelten Re-Gehalt.

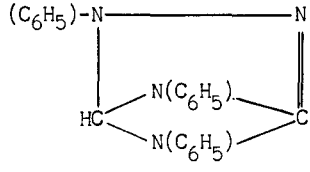
1. Quantitative Bestimmung des Rheniums.

a) Im Metall

Re-Metall wurde durch Lösen in ca. 10%igem Wasserstoffsuperoxyd in Perrheniumsäure übergeführt. Ein geringer Rückstand von weniger als 0,1% blieb dabei ungelöst.

Der Ueberschuss an Perhydrol wurde durch mehrstündiges Erhitzen am Rückfluss zerstört.

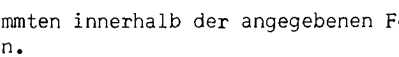
In dieser Lösung liess sich die Perrheniumsäure durch Fällung mit Nitron



bestimmen. (57)

Die durchschnittliche Reinheit des Re-Metalls wurde zu 98,6 ± 0,15% ermittelt.

Zur Kontrolle wurde die nach obigem Verfahren hergestellte Perrheniumsäure-Lösung nach GEILMANN und HURD (11) mit Lauge titriert:



$$HReO_4 + NaOH \longrightarrow NaReO_4 + HOH$$

Die Resultate stimmten innerhalb der angegebenen Fehlergrenze mit der Nitron-Bestimmung überein.

Nach RUPE, BECHERER (56) lässt sich die Genauigkeit der gravimetrischen Nitratbestimmung erhöhen, wenn an Stelle von Nitron mit α -Dinaphtho-dimethylamin gefällt wird. F.P. TREADWELL (55) bestätigt dies.

Es war deshalb naheliegend, dieses Fällungsmittel auch auf die Bestimmung des Perrhenats anzuwenden.- Die erhaltenen Niederschläge waren jedoch leicht zersetzlich, sodass die Werte stets zu tief ausfielen.

b) In Rheniumtrichlorid

$ReCl_3$ nimmt an der Luft 2 Moleküle Kristallwasser auf. Durch Trocknen bei 120° C wird wieder das wasserfreie Salz erhalten.

Die Ueberführung des schwer oxydierbaren Trichlorids in die Perrheniumsäure geschah durch längeres Kochen am Rückfluss unter fortgesetzter Zugabe von Perhydrol.

In dieser Lösung wurde durch Fällung als Nitron-Perrhenat die Reinheit des $ReCl_3$ gefunden zu 99,2 ± 0,15%.

2. Qualitative Bestimmung der Verunreinigungen

Diese Untersuchungen wurden mit einem Zeiss Q 24 Quarzspektrographen durchgeführt. Es wurde im Gleichstrombogen mit Kohleelektroden gearbeitet.

In Anbetracht des sehr linienreichen Spektrums des Rheniums - MEGGERS (58) hat an einem Gitterspektrographen über 2000 Rheniumlinien ausgemessen - war das Auflösungsvermögen unseres Apparates knapp.

Es war deshalb von grossem Vorteil, die Spektren der unbekannten Präparate mit demjenigen eines spektrographisch standardisierten Johnson-Matthey-Rheniums vergleichen zu können.

Das Analysenattest dieses Präparates gibt folgende Verunreinigungen an:

Silber	starke Linien
Calcium	schwach sichtbar
Magnesium	schwach sichtbar
Kupfer	knapp sichtbar

Keine Linien: Al, Co, Cr, Fe, K, Li, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, V, W, Zn, Zr

a) Im Metall

Das Spektrum des chemisch reinen Metalls zeigt gegenüber dem Johnson-Matthey Präparat keine wesentlichen Unterschiede. Die Linien der Fremdsubstanzen sind lediglich etwas stärker ausgebildet; neue Linien konnten nicht beobachtet werden.

b) In Rheniumchlorid

Bedingungen für die Aufnahme des $ReCl_3$-Spektrums:
$ReCl_3$ mit Kohlepulver im Verhältnis 1:1 vermischt.

Einfüllen in eine ausgebohrte Kohleelektrode.
Gleichstrom: 5-7 Amp.
Belichtungszeit: 15-30 "

Auch das Spektrum des Trichlorids weist, verglichen mit dem Johnson-Matthey-Metall, keine neuen Linien auf.

Die Intensitätsverhältnisse sind infolge der veränderten Verdampfungsgeschwindigkeiten stark verändert.

3. Reinheit der Präparate

Aus den qualitativen und quantitativen Untersuchungen ergibt sich somit:

Präparat	Gehalt an Re	Wichtigste Verungreinigungen	Spuren	Summe aller Verunreinigungen
Rhenium chem. rein	98,6 ± 0,15%	Ag, Cu, Re-oxyde?	Ca, Mg	1,4 ± 0,15%
$ReCl_3$ puriss.	99,2 ± 0,15%	Ag, Cu	Ca, Mg	0,8 ± 0,15%

Es sind keine störenden Einflüsse dieser Verunreinigungen auf unsere Untersuchungen zu erwarten.

II. APPARATUR

Wichtigste Voraussetzung für die Erreichung zuverlässiger Resultate bei Redox-Titrationen ist, dass sämtliche Operationen unter einwandfreiem Luftabschluss durchgeführt werden.

Es lassen sich die folgenden apparativen Erfordernisse erkennen:

Reinigung des Stickstoffs
Titrationsapparatur
Bereitung und Transport von Lösungen unter Luftabschluss

Reduktionszellen: α) Jones-Reduktor
β) Zelle für Reduktion mit festen Reduktionsmitteln
γ) Zelle für Reduktion mit flüssigen " "
δ) Zelle für elektrolytische Reduktion

Absorptionsspektrophotometrie

1) Reinigung des Stickstoffs

Als Schutzatmosphäre für alle unsere Untersuchungen wurde Stickstoff gewählt. Da auch der chemisch reine Bombenstickstoff stets noch Spuren von Sauerstoff enthält, musste er nach dem Verfahren von MEYER-RONGE (49) von diesen befreit werden.

Das Prinzip dieser Reinigung ist folgendes: Der verunreinigte Stickstoff wird bei 200° C über fein verteiltes, hochaktives Kupfer auf Kieselgur als Träger geleitet. Der Dissoziationsdruck des hierbei gebildeten Kupferoxyds ist bei dieser Temperatur von solcher Grösse, dass der Sauerstoffgehalt des gereinigten Gases bei einem Gesamtdruck von 760 mm Hg weniger als $4 \cdot 10^{-5}$% beträgt. Die Grenze zwischen Kupfer und Kupferoxyd ist durch einen hellgelben Ring deutlich markiert. Sind dreiviertel der Kontaktmasse verbraucht, so wird das Kupferoxyd mit Wasserstoff wieder zum dunkel violettroten metallischen Kupfer reduziert.

Die praktische Durchführung dieser Gasreinigung geschieht wie folgt (vergl. Fig. 5): Das von der Stahlflasche A herkommende Gas wird in der H_2SO_4-Waschflasche W_1 gereinigt, passiert anschliessend den KOH-Trockenturm M und gelangt in den Kontaktofen C. Das die Kontaktmasse enthaltende Pyrex-Glasrohr wird durch ein schmales, die ständige Beobachtung kaum störendes Heizband auf 180-210° C erwärmt. Gegen Wärmeabstrahlung schützt ein zweites, grösseres konzentrisches Glasrohr. Nach Durchströmen des Ofens wird das gereinigte Gas über eine weitere H_2SO_4-Waschflasche W_2 und eine umgekehrt geschaltete Sicherheits-Waschflasche W_3 dem Prüfgefäss D zugeführt (Fig. 2)

Die Prüfung auf Sauerstoffreiheit beruht darauf, dass in alkalischer Lösung suspendiertes weisses Mangan (2)-hydroxyd schon durch Spuren von Sauerstoff zu dunkelgefärbten höheren Wertigkeitsstufen oxydiert wird.

Durch entsprechende Stellung des Dreiweghahns V wird die im Prüfgefäss vorgelegte 2n NaOH durch den durchperlenden Stickstoff von Sauerstoff befreit. Einige, im angeschliffenen, stickstoffgefüllten Ansatzrohr G liegende, $MnSO_4 \cdot 7$ aq -Kristalle lässt man durch Drehen des Ansatzes in die Lauge fallen. Der durchströmende Stickstoff darf die Farbe des so gewonnenen Mangan(2)-hydroxyds nicht verändern.

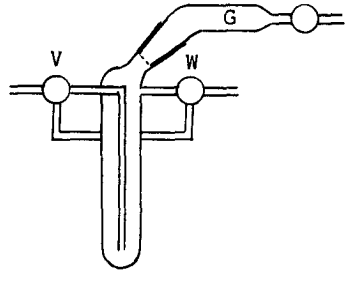


Fig. 2

2) Titrationsapparatur

Der Titrierbecher nach TREADWELL und NIERIKER (50) erlaubt das Arbeiten unter vollständigem Luftabschluss. Er besteht aus einem unten spitz zulaufenden Titrationsbecher von ca. 250 ml Inhalt mit vier seitlich angesetzten Normalschliffen; der aufgeschliffene Deckel trägt ein Gasableitungsrohr, einen Vibro-Membranverschluss und einen weiteren Schliff, der für die Aufnahme von Potentialsonde und Vergleichselektrode, bezw. der Leitfähigkeitszelle bestimmt ist.

Der Einbau der Titrierbecher U_1 und U_2 in die Gesamtapparatur ist aus Fig. 5 ersichtlich. Jedes einzelne Element ist mit separater Stickstoffversorgung ausgerüstet.

3) Bereitung und Transport von Lösungen unter Luftabschluss

Da sämtliche Untersuchungen an sehr verdünnten Lösungen vorgenommen werden, ist es wesentlich, alle Flüssigkeiten vor der Verwendung zu entlüften. Ein sehr sauberes und einfaches Arbeiten ermöglicht die in Fig. 5 wiedergegebene Anordnung. Durch den eingeschmolzenen Tropftrichter T wird die zu entlüftende Lösung in eine gewöhnliche Fritten-Gaswaschflasche E_1 gegeben. Durch die Dreiweghahnen 28 und 27 gelangt der Stickstoff zur Glasfritte, perlt duch die Lösung und entweicht über Hahn 29 und Wasserverschluss Q_9. Nachdem zuvor die bei 27 angeschlossene Büretten-Zuleitung durch entsprechende Stellung von 27 ebenfalls luftfrei gemacht worden ist, wird der Stickstoff jetzt über 28,29 in den Entlüfter eingeleitet; die luftfreie Lösung wird durch die Fritte über 27 in die Bürette B_1 gedrückt.

Ist eine Lösung luftempfindlich, so muss sie unter Stickstoff hergestellt werden. In diesem Fall wird das zu lösende Salz vorerst in die trockene Waschflasche gegeben und die Luft über 29-Q_9 durch Stickstoff verdrängt.

Vor dem Vereinigen von Salz und Lösungsmittel muss dieses aber ebenfalls luftfrei gemacht werden. Schliessen des Hahns 29 erzeugt einen durch Ueberdruckventil G regulierbaren Stickstoffüberdruck im Entlüfter. Wird nun der Hahn H_{22} ein klein wenig geöffnet, so kann der Stickstoffstrom durch das im Tropftrichter bereitstehende Lösungsmittel geleitet werden, ohne dass dieses in den Entlüfter zurückfliesst. Nach ausreichender Entlüftung lässt man dieses durch vollständiges Oeffnen der Hahnen H_{22} und 29 in den Entlüfter fliessen. Ein durch 27,28 -Fritte eingeleiteter Stickstoffstrom übernimmt des Mischen der Flüssigkeit. Der Transport der fertigen Lösung geschieht wie vorher.

4) Reduktionszellen

α) Jones - Reduktor

Der Jones-Reduktor wurde nach den Angaben von LUNDELL und KNOWLES hergestellt (R_2 in Fig. 5)

Die zu reduzierende Lösung fliesst aus dem Tropftrichter T in den Reduktionsraum. Das körnige Reduktionsmittel ruht auf einem Glaswolle-Filter. Durch entsprechende Stellung der Dreiweghahnen 56-58 können Vorratsgefäss und Reduktor unter Druck gesetzt und damit die Filtration beschleunigt werden.

Ein den Reduktor umschliessender Glasmantel ist für die Kühlung des Reduktionsgutes bestimmt.

β) Reduktionszelle für feste Reduktionsmittel

Der Aufbau dieser Reduktionszelle wurde von RATHS übernommen (R_1 in Fig. 5). Der Deckel des Gefässes ist mit einem Tropftrichter, einem Membran-Verschluss für den Vibromischer, sowie einem Zu- und einem Ableitungsrohr für den Stickstoff ausgerüstet. Das Filterelement F, (Jenaer-Glasfilter) in welchem das verbrauchte Reduktionsmittel zurückgehalten wird, ist mittels Normalschliff mit dem Reduktor verbunden. Auch hier kann zur Beschleunigung der Filtration die ganze Anlage unter Stickstoff-Druck gesetzt werden.

γ) Reduktionszelle für flüssige Reduktionsmittel (Amalgame)

Die Anordnung bleibt die Gleiche wie bei R_1. Nur das Filterelement F fällt jetzt weg.

Das verbrauchte Amalgam lässt man durch den Dreiweghahn 59 wegfliessen. Das Reduktionsgut gelangt direkt, oder unter Zwischenschaltung einer Bürette in das Titrationsgefäss.

δ) Elektrolytischer Reduktor

Der elektolytische Reduktor ist für die Herstellung von Chromolösung vorgesehen. Er wurde nach den Angaben von H. GUYER (51) gebaut. Fig. 3

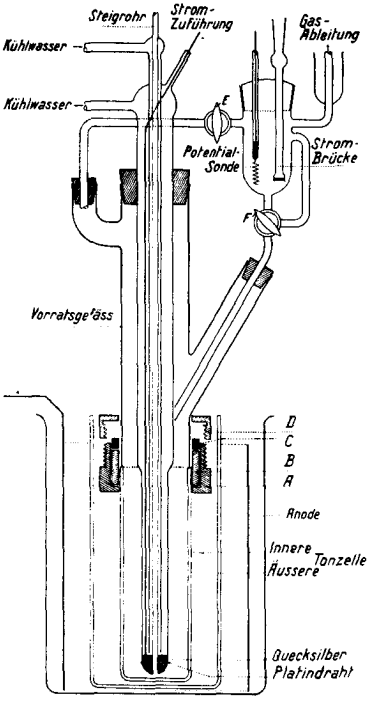


Fig. 3

(nach H. GUYER)

Der K a t h o d e n r a u m besteht aus der inneren Tonzelle und dem ca. 500 ml fassenden Vorratsgefäss. Die beiden Teile sind durch ein Stück Polyvinylschlauch (A-D) miteinander verbunden.

Das Vorratsgefäss ist mit drei seitlichen Ansätzen versehen. Der eine, in der Figur nicht sichtbare, trägt einen verschliessbaren Einfülltrichter. Durch den zweiten Ansatz entweicht der während der Reduktion gebildete Wasserstoff über Hahn E, Hilfselektrode und Gasableitungsrohr. Der dritte, möglichst weit unten mündende Ansatz ist für den Einsatz des Hilfselektrodengefässes bestimmt. Bei geschlossenem Hahn E wird durch den entwickelten Wasserstoff die Reduktionslösung durch Dreiweghahn F in die Hilfselektrode hinaufgedrückt. Mit dieser Anordnung ist es möglich, während der Reduktion laufend das Ruhepotential der Lösung, unabhängig vom Stromdurchfluss der Zelle, zu messen. Nach der Potentialbestimmung fliesst die Probe in den Kathodenraum zurück.

Durch das zentral durch den Kathodenkörper durchgeführte Steigrohr kann die fertige Reduktionslösung aus dem Kathodenraum durch Stickstoff- oder Wasserstoff-Druck abgepresst werden.

Da gute Durchmischung des Katholyten die Reduktionszeit vermindert und die Chromoausbeute erhöht, wurde als Modifikation der GUYER'schen Anordnung in die Fortsetzung des Steigrohrs ein Dreiweghahn mit Verbindung zum Stickstoffsystem eingesetzt. Während der Reduktion konnte nun mittels des Steigrohres Stickstoff in den Katholyt eingeblasen werden, was die Ausbildung von stoffverarmten Zonen verhindert.

Die K a t h o d e besteht aus einem nach den Angaben von GUYER auf einen Silberspiegel elektrolytisch aufgebrachten Bleimantel. Die Stromversorgung übernehmen zwei eingeschmolzene, in das Hg eintauchende Platinstifte; sie sind bis auf die Glasoberfläche abgeschliffen. Durch Wasserzirkulation wird die Kathode wirksam gekühlt.

Ein gegen die Kathode pressender Stromschlüssel (in der Figur nicht enthalten) gestattet die Verfolgung des Kathodenpotentials.

Der A n o d e n r a u m umfasst das Gebiet zwischen der äusseren Tonzelle und dem Becherglas. Die Verwendung eines zweifachen Diaphragmas (äussere und innere Tonzelle) soll das Eindringen von oxydierenden Stoffen und Fremdionen in den Kathodenraum verhindern.

Die A n o d e selbst wird gebildet durch eine zylinderförmig aufgerollte, wasserdurchflossene Bleichschlange.

In Anbetracht der stark verschiedenen Flüssigkeitssäulen in Kathoden- und Anodenraum muss eine N i v e a u k o m p e n s a t i o n vorgesehen werden. Da jedoch ein leichter Ueberdruck des Katholyten unerwünschte Konzentrationsänderungen und Verunreinigungen unmöglich macht, ist die Druckdifferenz nur bis auf 2-3 cm Wassersäule aufzuheben. Das geschieht sehr einfach durch die in Fig. 5 skizzierte Saugvorrichtung N (51).

5) Absorptionsspektren

Zur Ausmessung der Absorptionsspektren stand ein BECKMAN Spektrophotometer Modell B zur Verfügung.

Auch hier ist auf strengsten Luftabschluss zu achten. Eine einwandfreie Lösung besteht darin, in einem geschlossenen Rohrsystem einer geschlossenen Spezialküvette ständig frische Versuchslösung zuzuführen. Es wurden zwei Systeme, ein einfaches Durchfluss- und ein Zirkulationssystem entwickelt, die beide - je nach Verwendung - voll befriedigten.

α) Durchfluss-System

Bei normaler Verwendung der in Fig. 5 gezeigten Anordnung tritt das Spülgas durch das bei 19 eingesetzte Rohr unten in den Becher U_1 ein und

entweicht über das Gasableitungsrohr.- Wird nun die Zirkulation umgekehrt und Stickstoff durch das Gasableitungsrohr eingeleitet, so verdrängt der Ueberdruck die Lösung aus dem Titrationsbecher über 19,18,K,H_{14}. Wird der Tropftrichter unter Stickstoffdruck gesetzt und das Gasableitungsrohr wieder als solches geschaltet, so fliesst die Lösung in den Titrierbecher zurück.

Bei Verwendung eines richtig dimensionierten Kapillarrohres kann der Durchfluss gerade so geregelt werden, dass während der Dauer einer Messung ca 50 ml Lösung dem Titrierbecher entnommen werden.

β) Zirkulationssystem

Für ständige kolorimetrische Beobachtungen im Verlaufe einer Titration ist es notwendig, die Küvette in einen durch eine Pumpe betriebenen Kreislauf einzuschalten. Die hierzu verwendete, ganz aus Glas hergestellte Magnetpumpe ist in Fig. 4 zu sehen.

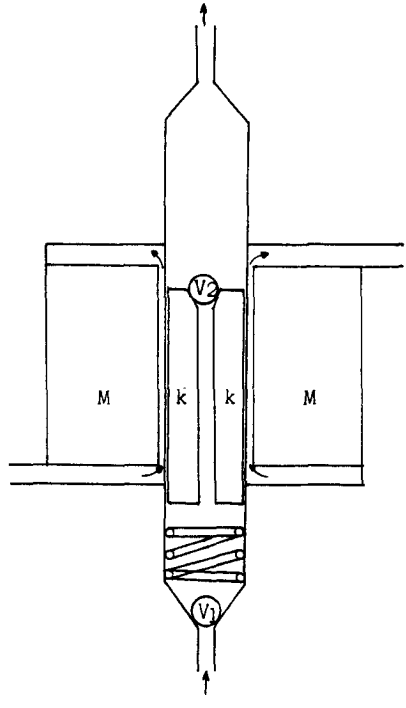


Fig. 4

Der starke Magnet M wird über einen kapazitiven Unterbecher mit Gleichstrom von 24 V versorgt. Dadurch wird der zentral durchbohrte, mit Eisendraht gefüllte Glaskolben K bewegt. Den Verschluss der Leitungen besorgen die beiden Kugelventile V_1& V_2.

Der Magnet entwickelt bei den angewendeten hohen Stromstärken beträchtliche Wärme. Um die Zersetzung empfindlicher Lösungen zu vermeiden, muss deshalb eine wirksame Kühlung angestrebt werden.

Aus der in Fig. 4 gewählten Anordnung ist ersichtlich, dass ein Kühlwasserfilm das Glasrohr vor direktem Kontakt mit dem Magneten schützt.

6) Gesamtapparatur

Der Zusammenbau der besprochenen Elemente zur Gesamtapparatur ist in Fig. 5 dargestellt.

Alle Flüssigkeitsleitungen sind zur Verminderung des toten Volumens in Kapillarrohr, die übrigen Leitungen in 6 mm Glasrohr ausgeführt. Der Zusammenschluss der Glasrohre ist, wo nicht Schliffe vorliegen, durch Polyvinyl-Vakuumschlauch, Glas an Glas, erfolgt.

Durch das T-Rohr O ist das Stickstoffsystem bei jeder beliebigen Hahnstellung mit dem Ueberdruckventil G verbunden.

Die Wasserverschlüsse Q 3,4,6, 8-12 gewähren einwandfreien Abschluss des ganzen Systems gegen die Aussenluft. Der Vergleich des durch die Blasenzähler Q 1,2,5,6,8 einem Verbraucher zufliessenden Stickstoffstroms mit der durch die Wasserverschlüsse austretenden Menge erlaubt fortwährende Kontrolle der Apparatur auf Dichtigkeit. Die Blasenzähler sind ebenfalls wertvoll, um den Stickstoffstrom auf zwei oder mehrere Verbraucher - mit Hilfe der Hahnen H_{2-6} - im gewünschten Verhältnis aufzuteilen.

Es ist nicht zu vermeiden, dass in den Flüssigkeitsleitungen kleine Teile der zuletzt transportierten Lösung zurückbleiben. Deshalb werden die ersten 10-20 ml der nachfolgenden Lösung mittels der unmittelbar vor dem Eintritt in die Bürette angebrachten Dreiweghahnen 24,25,52,54 jeweils wegleitet.

Zur Dichtung von Schliffen und Hahnen wurde GE-Silikon-Fett verwendet.

Der Hauptteil der Untersuchungen wurde in der Titrationsapparatur U_1 ausgeführt. Ueber die Hahnen 42,43 ist sie mit den Reduktoren R_1 & R_2 verbunden. Die Bürette B_1 wird von den Reduktoren R_3 & R_4 über das Vorratsgefäss Y und die Hahnen 47,48,15,26,24 beliefert; ausserdem ist sie an den Entlüfter E_1 angeschlossen. Die Bürette B_2 wird durch die Entlüfter E_2-E_4 versorgt.

Die Beobachtung von Färbungen erleichtert eine verstellbare Unterwasser-Lampe.

Die zweite Titrationseinrichtung U_2 ist für die Titerbestimmung der in R_3 oder R_4 in grösserer Menge hergestellten und in Y aufbewahrten Titrator-Lösungen vorgesehen.

Die eine Bürette B_3 steht über 51-52-15-48-47 mit Y , die andere, B_4, über 53-54-41-40-39 mit den Entlüftern E_2-E_4 in Verbindung. Beide Titrationseinrichtungen, sowie die Kalomel-Vergleichselektrode stehen in einem auf 0,1° C konstanten Thermostatierbad.

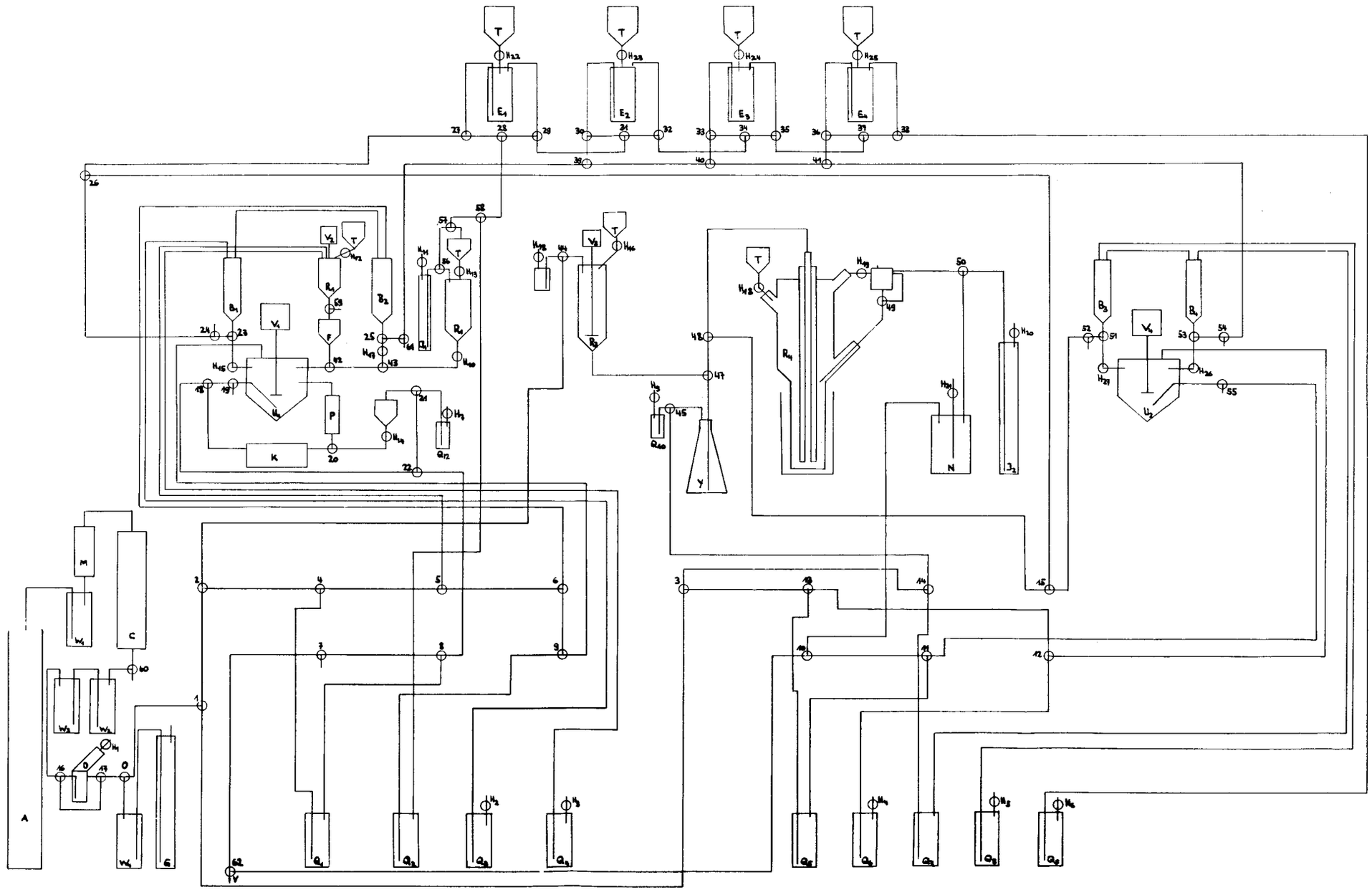
Die Entleerung der Titrationsbecher geschieht mit Vakuum über 19-18-8-7-62 bezw. 55-11-10-62. Stickstoff strömt über 4-5-6-9, bezw. 13-12 nach; Spülwasser wird über 19 bezw. 55 zugeführt. Stickstoff für die Entlüfter wird über 4-5-6-9- -Q_2-58-28 geliefert; das Abgas entweicht über 38-Q_9-H_6.

Die Potential-Messstellen aus U_{1-2}, R_4 sind über einen vierstufigen Wellenschalter mit dem Potentiometer verbunden. Eine elektrische Stoppuhr erleichtert die Potenialablesung in genau konstanten Zeit-Intervallen.

Zur Vereinfachung der Bedienung sind sämtliche elektrischen Apparaturen, sowie die Dreiweghahnen 1-15 und die Blasenzähler Q_{1-9} auf einem Schaltbrett zusammengefasst.

Legende zu Figur 5

1 - 62	Dreiweghahnen
A	Stickstoffbombe
B_{1-4}	Büretten
C	Kontaktofen
D	Stickstoffprüfer
E_{1-4}	Entlüfter
F	Filterelement
G	Wasser-Ueberdruckventil für das gesamte Stickstoffsystem
H_{1-27}	Hahnen
J_{1-2}	Ueberdruckventil für einzelne Anlagen
K	Spektrophotometer
M	Trockenturm
N	Niveaukompensator für R_4
O	T - Rohr
P	Glaspumpe
Q_{1-12}	Blasenzähler, Wasserverschlüsse
R_1	Reduktor für feste und flüssige Reduktionsmittel
R_2	Jones-Reduktor
R_3	Amalgam-Reduktor
R_4	Elektrolytischer Reduktor
T	Tropftrichter, Einfülltrichter
U_{1-2}	Titrieranlagen
V	Vakuum
V_{1-4}	Vibratoren
W_{1-4}	Waschflaschen, wovon W_3 & W_4 verkehrt geschaltet als Schutz gegen Zurückschlagen
Y	Vorratsgefäss für Reduktorlösungen


T
E1
E2
E3
E4
B1
B2
B3
B4
R1
R2
R3
R4
V1
V2
V3
V4
U1
U2
F
P
K
M
C
A
G
N
Y
Q1
Q2
Q3
Q4
Q5
Q6
Q7
Q8
Q9
Q10
Q12
W1
W2
W3
W4
D
O
TV

B. VERSUCHE

Bemerkung:

Das Kurvenbild fast aller Titrationen ist wesentlich durch Disproportionierungsvorgänge mitbestimmt. Das heisst nun, dass alle Potentialwerte zeitabhängig sind. In allen Versuchsprotokollen ist deshalb in einer mit "Intervall" bezeichneten Kolonne die Zeit zwischen Reagenszugabe und Potentialablesung angegeben. Erst so sind die Versuchsbedingungen vollständig wiedergegeben.

I. REDOX-UNTERSUCHUNGEN IN SAUREM MILIEU

1. Reduktion im Jones-Reduktor mit Zinkamalgam

Das in diesen Versuchen verwendete Zinkamalgam ist durch Eintragen von Zinkgriess in eine schwach salpetersaure Quecksilbernitrat-Lösung hergestellt worden.

Zu Kurve 1

Vorgelegt: 50 ml 0,001 m $HReO_4$
Milieu: 5 n HCl

Bedingungen der Reduktion:
Reduktionsmittel: 19,7% Zn-amalgam
Temperatur: 0° C
Dauer: 5 Min.

Titration mit: 0,035 m $FeCl_3$
Intervalle: 1'
Farbe: keine
Diskussion: Es wurde Re der durchschnittlichen Wertigkeit $2\frac{1}{2}$ erhalten.

Zu Kurve 2

Vorgelegt: 50 ml 0,001 m $HReO_4$
Milieu: 5 n HCl

Bedingungen der Reduktion:

Reduktionsmittel: 5,4% Zinkamalgam
Temperatur: 0° C
Dauer: 10 Min.

Titration mit: 0,021 m $FeCl_3$
Intervalle: 1'
Farbe: keine
Diskussion: Reduktion um 6,5 Stufen (kleine Stufe). Ohne Berücksichtigung derselben Reduktion bis zur Valenz $-\frac{1}{2}$.

Zu Kurve 3

Vorgelegt: 50 ml 0,001 m $HReO_4$
4 n H_2SO_4

Bedingungen der Reduktion:

Reduktionsmittel:	5,4% Zinkamalgam
Temperatur:	0°C
Dauer:	15 Min.

Titration mit:	0,020 m $FeCl_3$
Intervalle:	1'
Farbe:	keine
Diskussion:	Reduktion um 7 Aequivalente (kleine Stufe). Ohne Berücksichtigung derselben Reduktion bis -0,8.

E r g e b n i s d i e s e r V e r s u c h s r e i h e :

Nach den Angaben von LUNDELL und KNOWLES kann tatsächlich minus-einwertiges Rhenium erhalten werden.

In den wiedergegebenen und vielen andern Versuchen wurden kaum je ganzzahlige Wertigkeiten des reduzierten Rheniums erhalten. Das ist ein starker Hinweis darauf, dass scheinbar niedere positive Wertigkeiten in saurer Lösung aus einem Gemisch von minus-einwertigem und höherwertigem Rhenium bestehen. Vergl. auch LINGANE, der ebenfalls die Existenz von Re(+1) in saurer Lösung bestreitet.

Es ist wenig aussichtsreich, nach diesem Verfahren mit Sicherheit Re(+1) und Re(+2) zu erhalten.

Das Potential von Re(-1) liegt auffallend wenig negativ.

2. Reduktion mit zweiwertigem Chrom

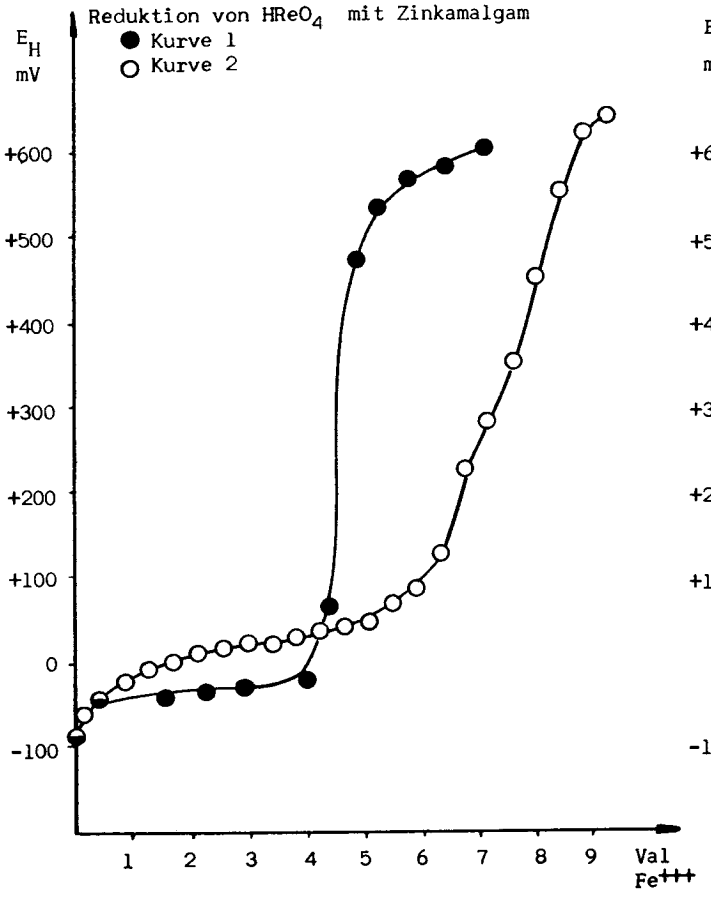
Das für diese Versuche benötigte zweiwertige Chrom wurde nach den Angaben von GUYER durch elektrolytische Reduktion von Kaliumbichromat hergestellt.

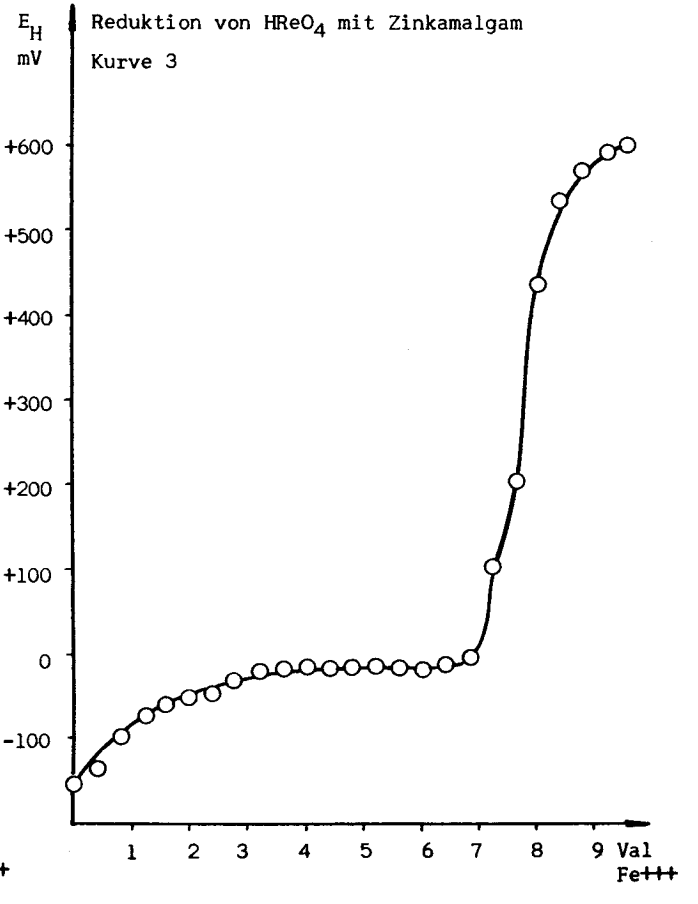
Reduktionsbedingungen:

Stromstärke:	5 Amp.
Spannung:	5 V
Temperatur:	10° C
Dauer:	3 h
Kathoden-Potential:	1100 - 1300 mV

Die Titerbestimmung erfolgte durch Titration mit $K_2Cr_2O_7$ nach:

$$Cr(6) + 3\ Cr(2) \longrightarrow 4\ Cr(3)$$


Reduktion von $HReO_4$ mit Zinkamalgam
Kurve 1
Kurve 2
E_H
mV
+600
+500
+400
+300
+200
+100
0
-100
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Val
Fe^{+++}


Reduktion von $HReO_4$ mit Zinkamalgam
Kurve 3
E_H
mV
+600
+500
+400
+300
+200
+100
0
-100
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Val
Fe^{+++}

Zu Kurve 4

Vorgelegt: 50 ml 0,005 m $HReO_4$
Milieu: 4 n H_2SO_4
Reduktionsmittel: 0,0443 n $CrSO_4$
Temperatur: 25° C

ml 0,0443 n Cr^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+464		farblos
1	0,18	429	1'	
2	0,35	384	1'	
3	0,53	349	1'	
4	0,71	334	1'	gelbbraun
5	0,89	324	1'	
6	1,06	314	1'	
7	1,24	304	1'	
8	1,42	294	1'	
9	1,59	288	1'	
10	1,77	284	1'	
11	1,95	272	1'	
12	2,13	261	1'	
13	2,31	247	1'	
14	2,48	224	1'	braunrot
15	2,66	224	1'	
16	2,84	199	2'	
17	3,01	169	2'	
18	3,19	159	2'	undurch-
19	3,37	139	2'	sichtig
20	3,54	114	2'	
21	3,72	64	2'	wird immer
22	3,91	+ 29	2'	dunkler
23	4,08	- 21	2'	↓
24	4,26	106	2'	
25	4,43	136	2'	
26	4,62	150	2'	
27	4,78	163	2'	
28	4,96	171	2'	
29	5,14	174	2'	
30	5,32	176		

Zu Kurve 5

Vorgelegt: 50 ml 0,005 m $HReO_4$
Milieu: 4 n H_2SO_4
Reduktionsmittel: 0,0443 n $CrSO_4$
Temperatur: 25° C
Katalysator: 5 mg KJ

ml 0,0443 n Cr^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+274	1'	farblos
1	0,18	274	1'	
2	0,35	274	1'	
3	0,53	269	1'	
4	0,71	264	1'	
5	0,89	259	1'	gelbbraun
6	1,06	251	1'	
7	1,24	247	1'	
8	1,42	241	1'	
9	1,59	235	1'	
10	1,77	233	1'	
11	1,95	230	1'	
12	2,13	226	1'	
13	2,31	222	1'	
14	2,48	219	1'	braunrot
15	2,66	211	1'	
16	2,84	199	1'	
17	3,01	189	2'	
18	3,19	167	2'	
19	3,37	138	2'	
20,2	3,58	109	2'	
21	3,72	83	2'	dunkler braunrot
22	3,91	64	2'	
23	4,08	64	2'	
24	4,26	+ 54	2'	
25	4,43	- 81	2'	
26	4,62	136	2'	
27	4,78	173	2'	
28	4,96	180	2'	
29	5,14	186	2'	
30	5,32	189		

E r g e b n i s d i e s e r V e r s u c h s r e i h e :

Bei der Reduktion mit zweiwertigem Chrom wird Perrheniumsäure in stark schwefelsaurer Lösung um rund 4 Aequivalente reduziert.

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wurde hier mit Fremdionen-freier, schwefelsaurer, statt salzsaurer Chromolösung gearbeitet. Die erreichte Valenz des Rheniums stimmt mit den früheren Arbeiten überein.

In der analogen TRIBALAT'schen Kurve für salzsaure Lösung ist der Potentialsprung bedeutend deutlicher ausgebildet. Der Vergleich solcher Kurven mit diesen, in Komplexbildner-freier Lösung aufgenommenen, zeigt, dass die Valenz-Stabilisierung durch Ausbildung von Chloro-Komplexen erheblich ist.

3. Reduktion mit zweiwertigem Zinn

a) Ohne Zusatz von Komplexbildnern

Zu Kurve 6

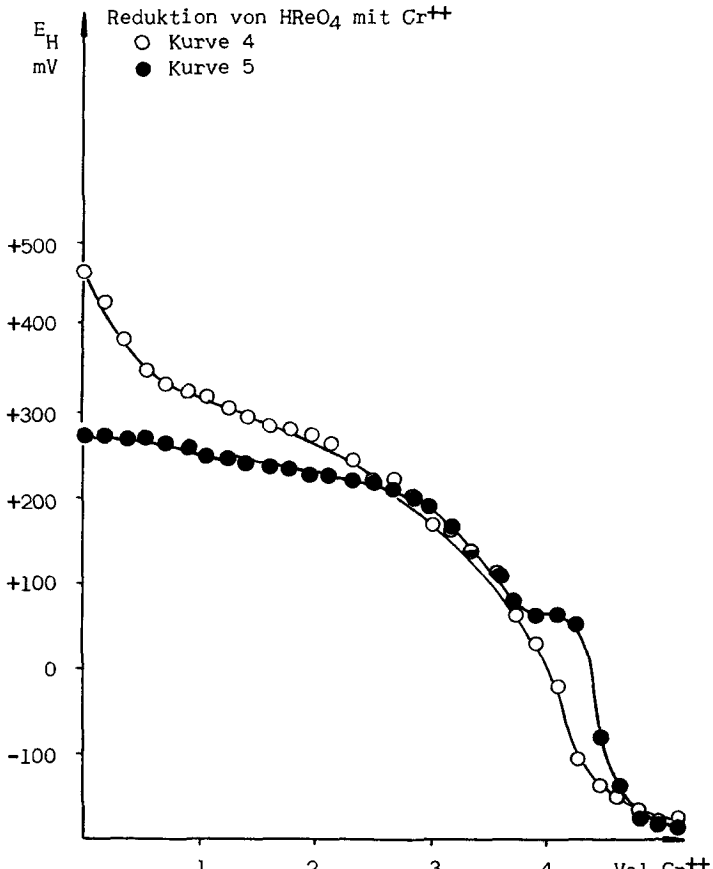
Vorgelegt: 50 ml 0,01015 m $HReO_4$
Milieu: 4 n HCl
Reduktionsmittel: 0,095 n $SnCl_2$
Temperatur: 75° C

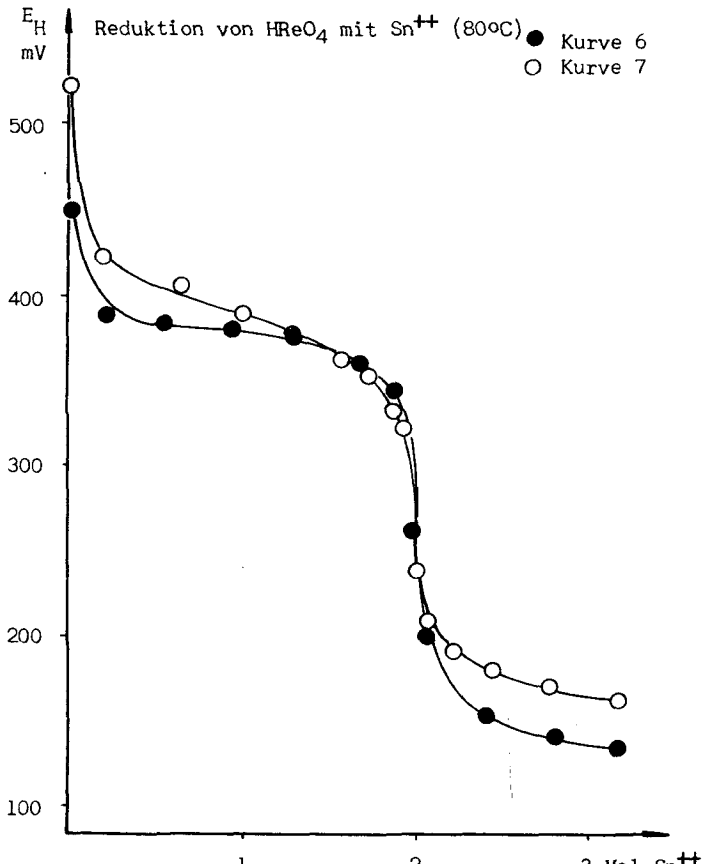
ml 0,095 n Sn^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+448	1'	
1	0,19	388	1'	
3	0,562	384	1'	schwach
5	0,934	381	1'	grünlich
7	1,31	375	1'	↓
9	1,68	359	1'	dunkler
10	1,87	344	1'	werdend
10,5	1,96	262	1'	
11	2,06	199	2'	
13	2,42	153	2'	
15	2,81	139	2'	keine
17	3,17	133	2'	Trübung
19	3,56	130	2'	
22	4,11	126		

Zu Kurve 7

Vorgelegt: 50 ml 0,01015 m $HReO_4$
Milieu: 4 n HCl
Reduktionsmittel: 0,0725 n $SnCl_2$
Temperatur: 80° C
Katalysator: 5 mg KJ
Diskussion für Kurven 6 und 7: Re(7) wird in beiden Fällen durch Sn^{++} um 2 Valenzen reduziert.
Der Katalysator verschönert das Kurvenbild.

ml 0,0725 n Cr^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+524		
2	0,29	424	1'	
4,5	0,64	404	1'	
7	1	389	1'	schwach grünlich
9	1,28	377	1'	↓
11	1,57	364	1'	
12	1,72	354	1'	
13	1,86	336	1'	dunkler werdend
13,5	1,92	319	1'	
14	2	237	2'	
14,5	2,07	207	2'	
15,5	2,21	191	2'	
17	2,43	179	2'	
20	2,86	168	2'	
22	3,14	161	2'	
25	3,57	152	2'	
28	4	147	2'	
30	4,29	141		


Reduktion von $HReO_4$ mit Cr^{++}
Kurve 4
Kurve 5
E_H
mV
+500
+400
+300
+200
+100
0
-100
1
2
3
4
Val Cr^{++}


Reduktion von $HReO_4$ mit Sn^{++} (80°C)
Kurve 6
Kurve 7
E_H
mV
500
400
300
200
100
1
2
3 Val Sn^{++}

Zu Kurve 8

Vorgelegt: 50 ml 0,00988 m $HReO_4$
Milieu: 4 n HCl
Reduktionsmittel: 0,058 n $SnCl_2$
Temperatur: 0° C

ml 0,058 n Sn^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+436		
2	0,23	427	2'	
5	0,59	409	2'	
8	0,94	390	2'	grünlich
11	1,29	372	2'	
13	1,53	359	2'	
15	1,76	348	2'	dunkler
16	1,88	330	2'	werdend
16,5	1,94	315	2'	
17	2	231	2'	
17,5	2,05	201	2'	
20	2,35	195	2'	
22	2,59	181	2'	
24	2,82	159	2'	
28,5	3,35	135	2'	
31	3,64	131	2'	
34	4	126	2'	
36	4,23	124	2'	

Zu Kurve 9

Vorgelegt: 50 ml 0,00988 m $HReO_4$
Milieu: 4 n HCl
Reduktionsmittel: 0,058 n $SnCl_2$
Temperatur: 0° C
Katalysator: 5 mg KJ
Diskussion 8 & 9: Beide Kurven zeigen annähernd denselben Endpunkt wie die Titrationen bei 80° C.
Wirkung des Katalysators wie in 7.

ml 0,058 n Sn^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+429		
2	0,23	409	2'	
4	0,47	392	2'	grünlich
6	0,71	382	2'	
8	0,94	382	2'	
12	1,41	359	2'	dunkler
15	1,76	339	2'	werdend
16	1,88	329	2'	
16,5	1,94	324	2'	
17,2	2,02	237	2'	
17,5	2,05	224	2'	
18	2,11	214	2'	
21	2,47	181	2'	
24	2,82	156	2'	
27	3,17	144		
33	3,88	137		

b) Zusatz von Komplexbildnern

Zu Kurve 10

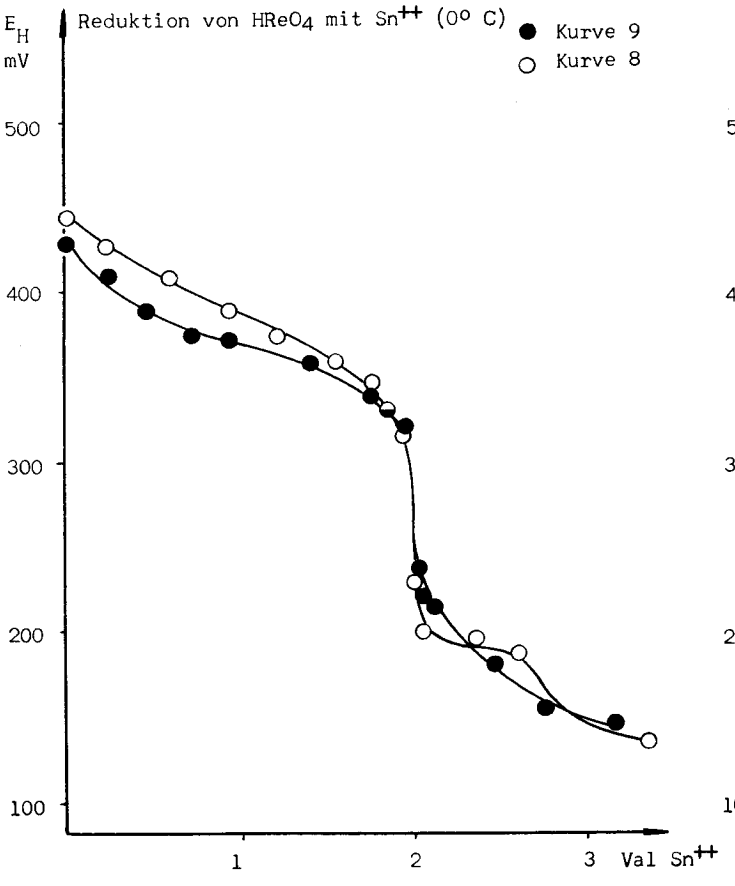
Vorgelegt: 40 ml 0,01015 m $HReO_4$
Milieu: 4 n HCl
Reduktionsmittel: 0,0725 n $SnCl_2$
Temperatur: 25° C
Komplexbildner: 100 mg NaF
Diskussion: Zusatz von Fluorid als Komplexbildner bewirkt vor allem eine Intensivierung der Grünfärbung des 5-wertigen Re. - Die Potentialkurve ist kaum verändert.

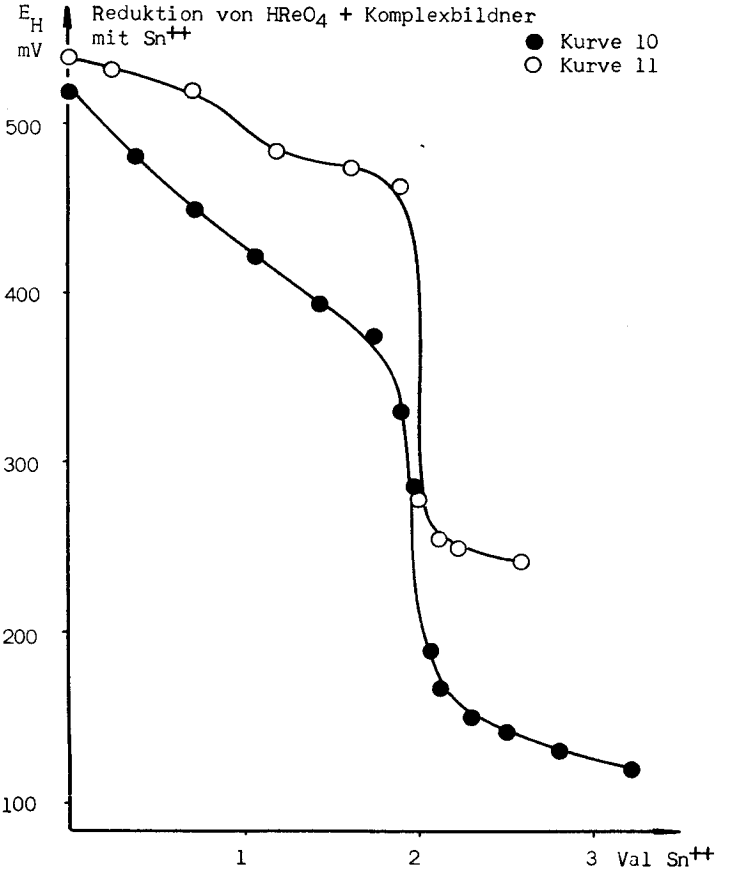
ml 0,0725 n Sn^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+519		
2	0,36	479	1'	grünlich
4	0,71	449	1'	
6	1,07	421	1'	
8	1,42	394	1'	intensiver werdend
10	1,79	374	1'	
10,6	1,88	329	1'	
11	1,97	285	1'	
11,5	2,06	187	1'	intensive Grünfärbung
12	2,12	167	1'	
13	2,31	149	1'	
14	2,52	139	1'	
16	2,85	129	1'	
18	3,22	119	1'	
20	3,58	114	1'	
22	3,94	109		

Zu Kurve 11

Vorgelegt: 50 ml 0,0102 m $HReO_4$
Milieu: 4 n HCl
Reduktionsmittel: 0,1204 n $SnCl_2$
Temperatur: 25° C
Komplexbildner: 1,165 g K_4 $[Fe(CN)_6]$
Diskussion: Auch unter Zusatz von Ferrocyanid wird Perrhenat um 2 Stufen zu Re(5) reduziert. Die Potentialkurve zeigt vor der Hauptstufe eine kleinere Stufe, die auf schwache Stabilisierung entweder der Wertigkeitsstufe 6 oder einer an der Disproportionierung beteiligten Wertigkeitsstufe hinweist. Sehr ähnlich verlaufen die Kurven mit Oxal- und Weinsäure als Komplexbildner; auch hier tritt die kleine Vorstufe auf. Der Farbverlauf ist hingegen ähnlich wie beim Fluoridkomplex (Kurve 10).

ml 0,1204 n Sn^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+544		
1	0,24	532	1'	
3	0,71	519	1'	
5	1,18	483	1'	
7	1,64	475	1'	tiefrot
8	1,89	463	1'	dunkel
8,5	2	277	1'	werdend
9	2,12	255	1'	
9,5	2,23	249	1'	
11	2,6	241	1'	schwarz
14	3,29	219	1'	
18	4,25	209	1'	


Reduktion von HReO4 mit Sn++ (0° C)
Kurve 9
Kurve 8
EH
mV
500
400
300
200
100
1
2
3
Val Sn++


Reduktion von HReO4 + Komplexbildner mit Sn++
Kurve 10
Kurve 11
EH
mV
500
400
300
200
100
1
2
3
Val Sn++

Zu Kurve 12

Vorgelegt: 50 ml 0,01036 m $HReO_4$
Milieu: 4 n HCl
Reduktionsmittel: 0,055 n $SnCl_2$
Temperatur: 25° C
Komplexbildner: 3,029 g KCNS

ml 0,055 n Sn^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+497		
1	0,11	497	2'	
3	0,32	515	2'	
4	0,42	517	2'	gelb
6	0,63	522	2'	
8	0,85	524	2'	
10	1,05	524	2'	rot werdend
12	1,26	527	2'	
14	1,47	529	2'	
17	1,79	529	2'	
20	2,11	499	2'	
23	2,42	474	2'	intensiv rot
25	2,64	453	2'	
26	2,74	437	2'	dunkler werdend
27	2,85	409	2'	
28	2,95	354	2'	
28,5	3,0	217	2'	undurchsichtig
29	3,06	193	2'	
30	3,17	172	2'	
33	3,48	164	2'	
36	3,80	157		

Zu Kurve 13

Vorgelegt: 50 ml 0,01023 m $HReO_4$
Milieu: 4 n HCl
Reduktionsmittel: 0,0415 n $SnCl_2$
Temperatur: 50° C
Komplexbildner: 600 mg KCNS
Diskussion: Reduktion um 3 Valenzen. - Der ansteigende Kurvenast wird mit steigender Temperatur deutlicher.

ml 0,0415 n Sn^{++}	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+517		
1	0,08	559	2'	
2	0,16	569	2'	
3,5	0,28	581	2'	
6,5	0,53	586	2'	gelb
9	0,73	592	2'	
12	0,97	592	2'	rot werdend
15	1,22	592	2'	
18	1,46	576	2'	
20	1,62	564	2'	
23,5	1,91	556	2'	
24	1,94	549	2'	
25	2,03	521	2'	intensiv rot
26	2,11	499	2'	
27	2,19	482	2'	dunkler werdend
28,5	2,31	467	2'	
30,5	2,48	447	2'	
33	2,68	432	2'	
34	2,76	419	2'	
35	2,83	414	2'	
36	2,92	384	2'	
37	3	367	2'	
38	3,08	194	2'	
39	3,17	177	2'	
47	3,81	149		

E r g e b n i s s e d i e s e r V e r s u c h s r e i h e :

Ein allgemeines Charakteristikum aller Stannochlorid-Titrationen ist ihre geringe Empfindlichkeit. Während die meisten potentiometrischen Methoden noch in Konzentrationen $< 0{,}001$ m einwandfrei arbeiten, sind hier mindestens 0,01 m Lösungen vorzulegen.

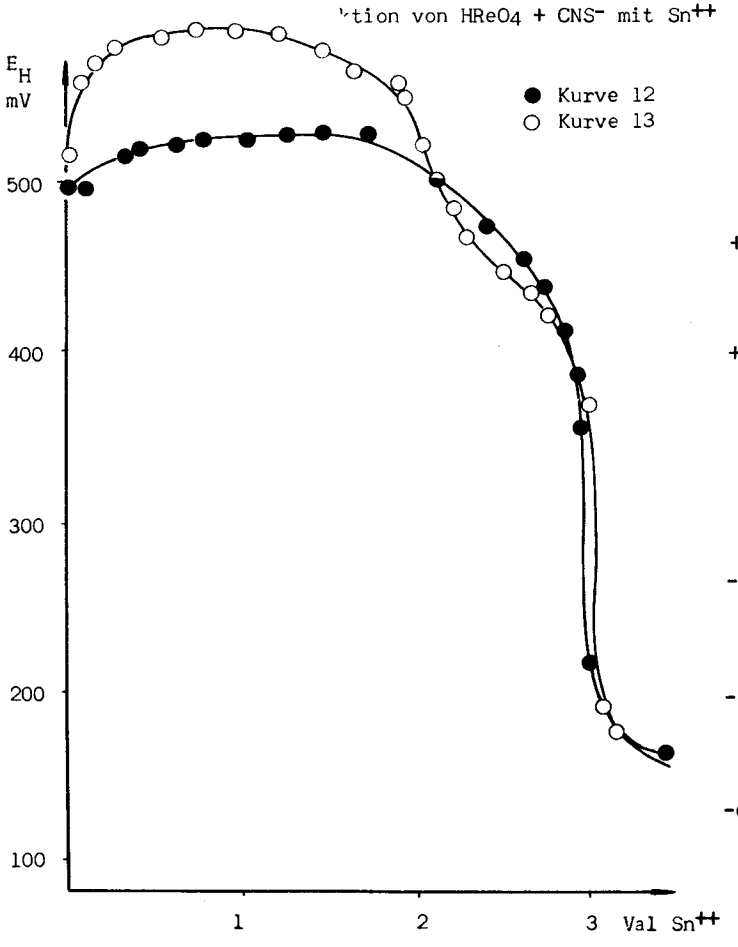
In stark salzsaurer Lösung wird Perrhenat von Sn^{++} zu Re(5) reduziert. Jodid kann die Reaktion katalytisch beeinflussen; solche Titrationen zeigen einen sehr schönen Potentialverlauf. Wenn man annimmt, dass die Zwischenstufe 6 für das irreversible Kurvenbild im ersten Viertel der Titration verantwortlich ist, so liegt die Wirkung des Jodids vor allem in einer Umgehung oder raschen Beseitigung dieser Valenzstufe.

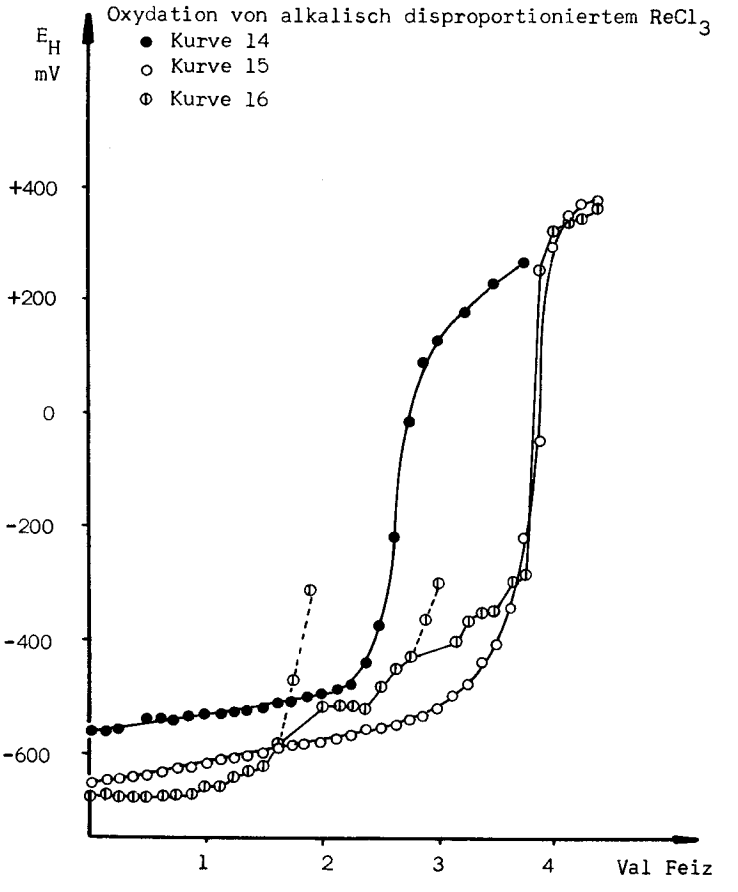
Die Disproportionierung des Re(5) ist zu langsam, um bei einer raschen Titration deutlich zur Geltung zu kommen.

Einige Komplexbildner stabilisieren die Wertigkeitsstufe 5. In Gegenwart von Rhodanid lässt sich Perrhenat durch Sn^{++} bis zur vierwertigen Stufe reduzieren. Dieses Ergebnis steht in Uebereinstimmung mit HOELEMANN, jedoch in Widerspruch zu TRIBALAT. Der von letzterer Autorin. hauptsächlich auf Grund von kolorimetrischen Messungen angenommene Rhodanid-Komplex der Wertigkeit $4\frac{1}{2}$ wird durch diese Redox-Untersuchung nicht berührt, denn das Extinktionsmaximum kann gleichwohl bei einer Wertigkeit $4\frac{1}{2}$ liegen.

II. REDOX-UNTERSUCHUNGEN IN ALKALISCHEM MILIEU

Vom Perrhenat ausgehende Reduktionen in alkalischem Milieu sind aussichtslos, da sehr bald Hydroxyde ausfallen. Dagegen ist es für die späteren komplexchemischen Untersuchungen wertvoll, etwas über die Oxydierbarkeit von dreiwertigem Re in alkalischer, Komplexbildner-freier Lösung zu erfahren; in saurer Lösung ist Rheniumtrichlorid ja bekanntlich kaum oxydierbar.


'tion von HReO4 + CNS⁻ mit Sn++
E_H
mV
Kurve 12
Kurve 13
500
400
300
200
100
1
2
3
Val Sn++


Oxydation von alkalisch disproportioniertem ReCl3
E_H
mV
Kurve 14
Kurve 15
Kurve 16
+400
+200
0
-200
-400
-600
1
2
3
4
Val Feiz

Zu Kurve 14

Vorgelegt: 100 ml 0,002 m $ReCl_3$
Milieu: 0,05 m NaOH
Oxydationsmittel: 0,05 n Feiz (=Ferricyankalium)
Temperatur: 25° C
Bemerkung: Zugabe der NaOH, nachdem $ReCl_3$ schon teilweise hydrolysiert ist.

ml 0,05 n Feiz	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	-565		rot, trübe
0,5	0,125	564	1'	
1,0	0,25	561	1'	
2,0	0,5	540	1'	
2,5	0,625	540	1'	
3	0,75	544	1'	
3,5	0,875	540	1'	
4	1	536	1'	
4,5	1,125	533	1'	
5	1,25	532	1'	
5,5	1,375	527	1'	
6	1,5	522	1'	
6,5	1,625	519	1'	
7	1,75	511	1'	
7,5	1,875	503	1'	rötlich
8	2	501	2'	
8,5	2,125	491	2'	
9	2,25	483	2'	
9,8	2,45	446	2'	
10,1	2,52	381	2'	
10,5	2,625	221	2'	
11,0	2,75	- 21	2'	
11,5	2,875	+ 87	2'	
12,0	3	129	2'	
13,0	3,25	179	40''	
14	3,5	229	40''	
15	3,75	269	40''	gelblich
16	4	294	40''	
17	4,25	314	40''	
18	4,5	321	40''	
19	4,75	329	40''	

Zu Kurve 15

Vorgelegt: 100 ml 0,002 m $ReCl_3$
Milieu: 0,05 m NaOH
Oxydationsmittel: 0,05 n Feiz
Temperatur: 25° C
Bemerkung: NaOH zugegeben, solange Lösung noch klar, d.h. noch kaum hydrolysiert ist.

ml 0,05 n Feiz	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+207	ohne NaOH	rot, klar
0	0	-655	mit NaOH	
0,5	0,125	651	1'	
1,0	0,25	647	1'	
1,5	0,375	644	1'	
2	0,5	640	1'	
2,5	0,625	636	1'	
3	0,75	633	1'	
3,5	0,875	627	1'	
4	1	623	1'	
4,5	1,125	617	1'	
5	1,25	614	1'	
5,5	1,375	608	1'	
6	1,5	603	1'	
6,5	1,625	596	1'	
7	1,75	592	1'	
7,5	1,875	589	1'	
8	2	585	1'	braunrot
8,5	2,125	579	1'	klar
9	2,25	574	1'	
9,5	2,375	567	1'	
10	2,5	561	1'	
10,5	2,625	555	1'	helles Rot
11	2,75	543	1'	klar
11,5	2,875	539	1'	
12	3	527	1'	
12,5	3,125	503	1'	
13	3,25	486	1'	gelb-rötlich
13,5	3,375	446	1'	
14	3,5	416	1'	
14,5	3,625	351	1'	gelb
15	3,75	219	1'	
15,5	3,875	- 56	1'	
16	4	+291	1'	
16,5	4,125	349	1'	
17	4,25	362	1'	
17,5	4,375	368		

Zu Kurve 16

Vorgelegt: 100 ml 0,002 m $ReCl_3$
Milieu: 0,05 m NaOH
Oxydationsmittel: 0,05 n Feiz
Temperatur: 25° C
Bemerkung: Es wird vor jeder Potentialablesung die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet. Eingeklammerte Werte bedeuten, dass Gleichgewicht noch nicht erreicht ist.

ml 0,05 n Feiz	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	+114	ohne NaOH	trüb, fast farblos
0	0	-676	mit NaOH	
0,5	0,125	676	30''	
1	0,25	676	30''	
1,5	0,375	676	30''	
2	0,5	676	30''	
2,5	0,625	676	30''	
3	0,75	671	30''	
3,5	0,875	671	30''	
4	1	659	30''	
4,5	1,125	656	30''	
5	1,25	646	30''	
5,5	1,375	636	30''	
6	1,5	623	30''	
6,5	1,625	581	30''	
7	1,75	(471)	30''	
7,5	1,875	(311)	10'	
8	2	521	15'	trüb, farblos
8,5	2,125	521	15'	
9	2,25	521	20'	
9,5	2,375	521	20'	
10	2,5	481	20'	fast klar, schwach gelb
10,5	2,625	451	20'	
11	2,75	436	20'	
11,5	2,875	(371)	30'	
12	3	(301)	30'	
12,5	3,125	411	400'	
13	3,25	371	60'	bräunlich, fast klar
13,5	3,375	356	60'	
14	3,5	351	80'	
14,5	3,625	301	120'	fast farblos
15	3,75	-291	80'	
15,5	3,875	+249	15'	
16	4	317	1'	
16,5	4,125	337	1'	
17	4,25	343	1'	schwache Feiz-Farbe
18	4,5	357		

E r g e b n i s d i e s e r V e r s u c h s r e i h e :

Bei der Disproportionierung von Rheniumtrichlorid in alkalischer Lösung entstehen Valenzstufen von sehr stark negativem Potential. Solange kein Hydroxyd ausgefallen ist (Kühlung) verläuft die Oxydation glatt: in Titration 15 um 4 Stufen bis zu Re(7). Es ist auffallend, dass bei den Titrationen 14 und 15 das Potential bis kurz vor dem Endpunkt sehr stark negativ bleibt. Das ist ein Hinweis auf ein von den niedrigsten bis zu den höchsten Valenzstufen sich erstreckendes Disproportionierungssystem.

Von der Unübersichtlichkeit dieser Disproportionierungen und Solbildungen gibt Kurve 16 einen Begriff. Der Minderverbrauch an Feiz erklärt sich in Anbetracht der sehr langen Titrationsdauer dadurch, dass sich die stark negativen Valenzstufen durch Wasserzersetzung oxydiert haben.

III. KOMPLEXE RHENIUM-VERBINDUNGEN

Ausgangsmaterial für alle komplexchemischen Untersuchungen ist Rheniumchlorid. Sein potentialmässiges Verhalten in alkalischer Lösung ist im vorhergehenden Abschnitt beschrieben worden. - Ueber die Hydrolysengeschwindigkeit orientiert Leitfähigkeitskurve 18; die davon abhängige p_H - Aenderung ist in Kurve 17 dargestellt. - Das Absorptionsspektrum von 0,001 m $ReCl_3$ in 2,5 n HCl zeigt Kurve 22. (Vergl. (31)).

1. Cyankomplexe ausgehend von dreiwertigem Rhenium

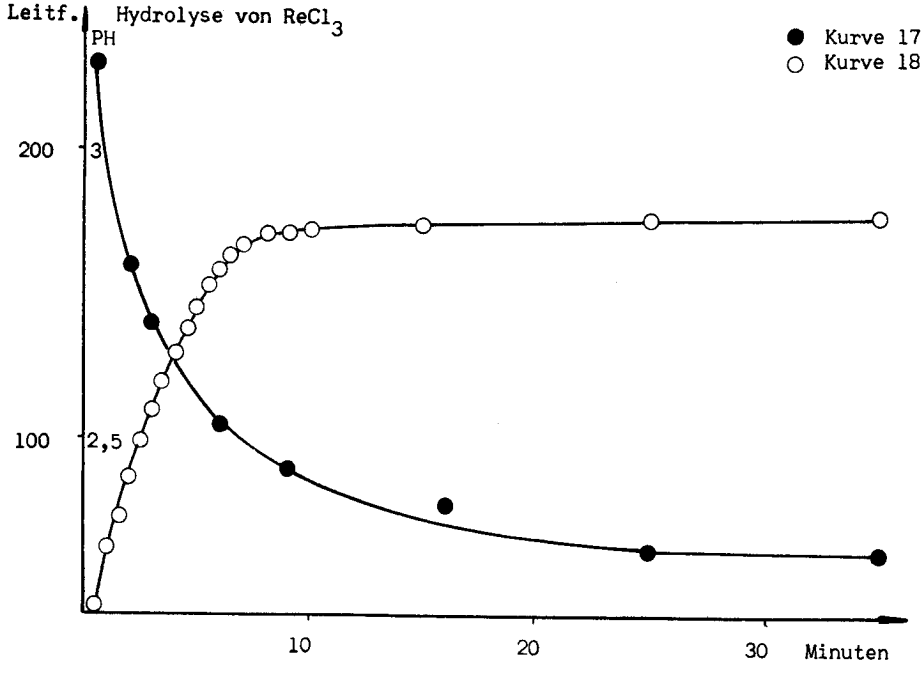
Beim Lösen von Rheniumtrichlorid in Alkalicyanid unter Luftabschluss entsteht, nachdem die rote Eigenfarbe des $ReCl_3$ für wenige Sekunden sichtbar gewesen ist, eine blaue Färbung. Im Verlauf einiger Minuten geht die Farbe allmählich in ein sehr intensives, dunkles Olivgrün über. Diese Farbe bleibt mindestens 24 h erhalten.

Es ist offensichtlich, dass es sich hier um einen Cyankomplex handeln muss. Zu seiner Charakterisierung ist als Kurve 23 sein Absorptionsspektrum wiedergegeben. Konzentration: 0,001 m Re.

Es ist weiterhin interessant, Potentiallage und Redox-Verhalten dieses Komplexes zu untersuchen.

Das bestgeeignete Material für die Potentialsonde wurde in einem Vorversuch ermittelt. Die Potentialänderungen bei der Oxydation des Rhenium-Cyan-Komplexes mit Feiz wurden gleichzeitig mit Platin-, Gold- und Kohleelektrode gemessen.

Die Goldsonde gibt zu negative Werte an; ein Zeichen dafür, dass sie trotz Abwesenheit von Sauerstoff angegriffen wird. Die Potentiale an der Platin- und Kohleelektrode stimmen hingegen gut überein. Da jedoch die Pottentialeinstellung an Platin viel rascher und genauer erfolgt, sind sämtliche Titrationen unter Verwendung von Platinsonden ausgeführt worden.


Leitf.
Hydrolyse von ReCl3
PH
Kurve 17
Kurve 18
200
3
100
2,5
10
20
30
Minuten

Zu Kurve 19

Vorgelegt: 50 ml 0,004 m $ReCl_3$ als Cyan-Komplex
Milieu: 2 m KCN
Oxydationsmittel: 0,05 n Feiz
Temperatur: 25° C
Bemerkung: mittelrasche Titration

ml 0,05 n Feiz	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	-429	1'	intensiv oliv-grün
0,2	0,05	406	1'	
0,4	0,1	391	1'	
0,6	0,15	376	2'	
0,8	0,2	366	2'	
1,0	0,25	358	2'	
1,2	0,3	347	2'	
1,4	0,35	340	2'	
1,6	0,4	320	2'	
1,8	0,45	297	2'	
2,0	0,5	-221	2'	gelbbraun
2,2	0,55	+ 54	40''	
2,4	0,6	113	40''	
2,6	0,65	123	40''	rötlich
2,8	0,7	135	40''	
3,0	0,75	149	1,5'	
3,2	0,8	162	1,5'	
3,4	0,85	172	1,5'	
3,6	0,9	173	1,5'	
3,8	0,95	183	2'	
4,0	1	184	2'	
4,2	1,05	184	2'	
4,4	1,1	184	2'	
4,6	1,15	186	5'	
4,8	1,2	186	5'	
5,0	1,25	191	8'	
5,2	1,3	193	8'	
5,4	1,35	199	8'	
5,6	1,4	204	8'	
5,8	1,45	214	40''	
6,0	1,5	361	40''	gelb
6,2	1,55	392	40''	
6,4	1,6	412	40''	
6,6	1,65	419	40''	gelb-rot
6,8	1,7	426		

Zu Kurve 20

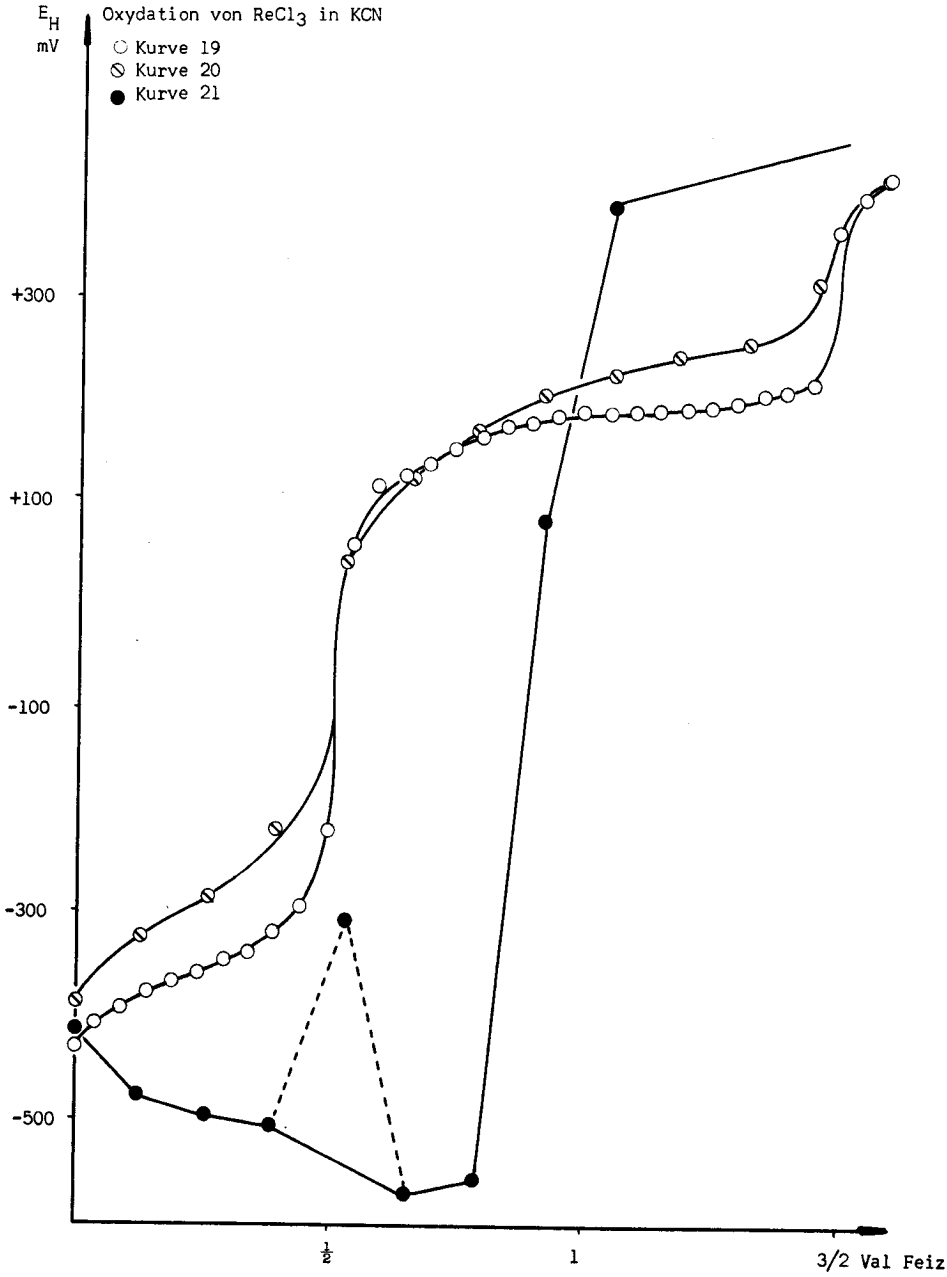
Vorgelegt: 100 ml 0,00095 m $ReCl_3$ als Cyan-Komplex
Milieu: 2 m KCN
Oxydationsmittel: 0,025 n Feiz
Temperatur: 25° C
Bemerkung: Extrem rasche Titration

ml 0,025 n Feiz	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	-385	30''	intensiv
0,5	0,13	323	30''	oliv-grün
1	0,26	285	30''	
1,5	0,39	221	30''	
2	0,53	+ 41	30''	gelb-braun
2,5	0,66	121	30''	
3	0,79	164	30''	rötlich
3,5	0,92	199	30''	
4	1,05	221	30''	
4,5	1,18	241	30''	
5	1,32	251	30''	
5,5	1,45	309	30''	
6	1,58	411	30''	gelb
6,5	1,71	435	30''	
7	1,84	439	30''	
7,5	1,97	449		

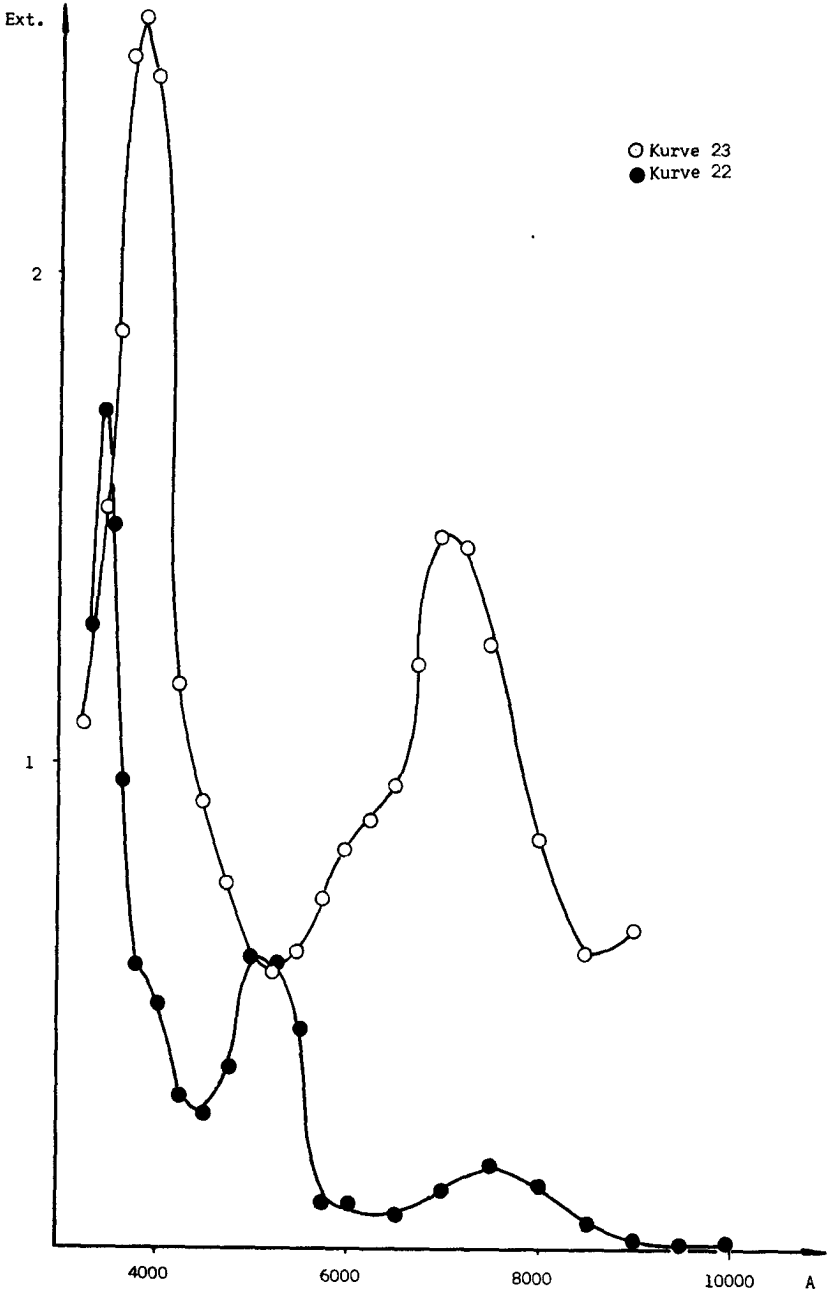
Zu Kurve 21

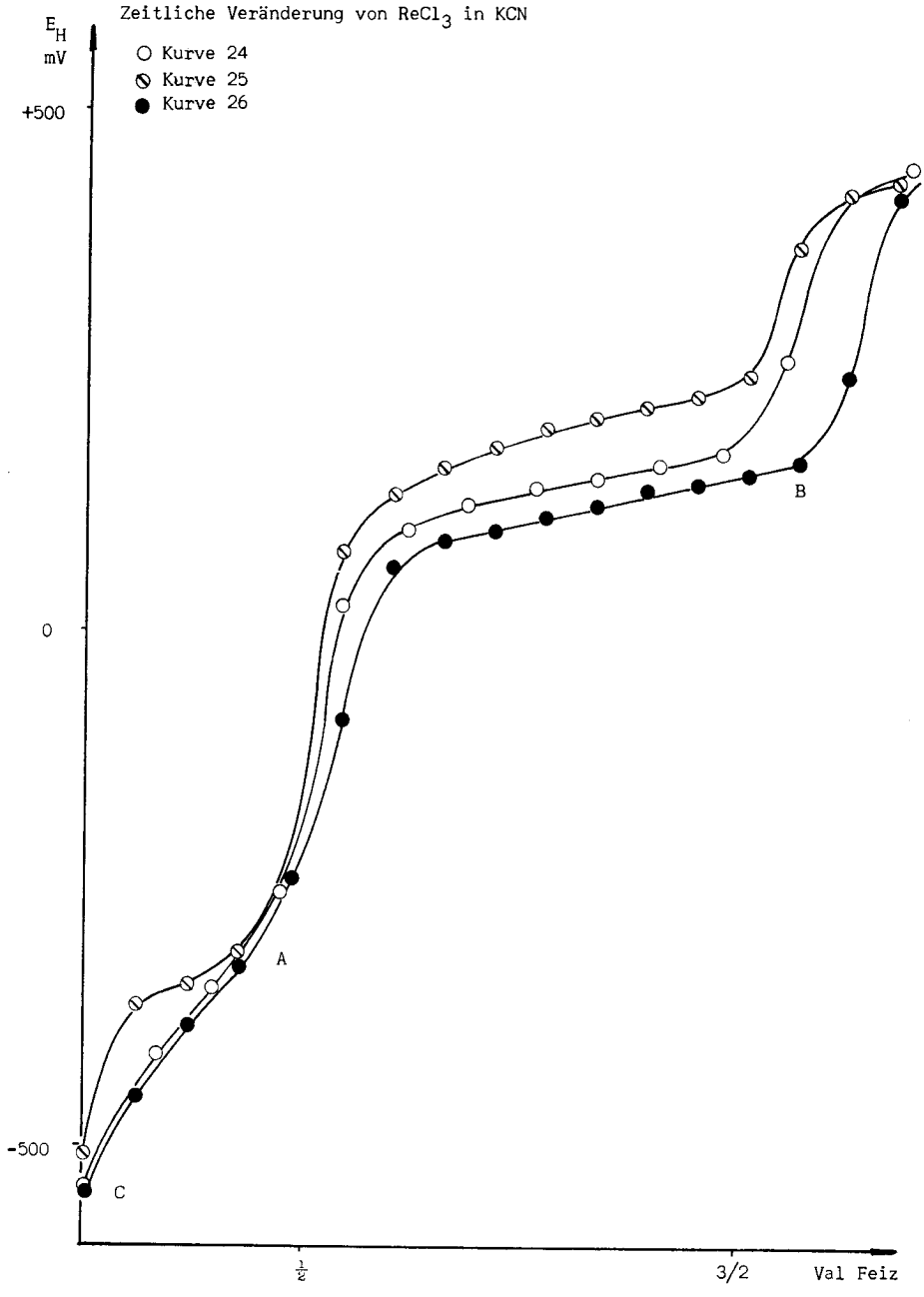
Vorgelegt: 100 ml 0,00095 m $ReCl_3$ als Cyan-Komplex
Milieu: 2 m KCN
Oxydationsmittel: 0,025 n Feiz
Temperatur: 25° C
Bemerkung: Extrem langsame Titration. Potentialablesung erst nach Einstellung des Gleichgewichts.

ml 0,025 n Feiz	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	-413	15'	intensiv oliv-grün
0,5	0,13	476	15'	heller
1	0,26	496	15'	
1,5	0,39	506	15'	hell
2	0,53	306	120'	
2,5	0,66	571	700'	
3	0,79	556	240'	schwach grünlich
3,5	0,92	+129	240'	
4	1,05	387		


E_H
mV
Oxydation von $ReCl_3$ in KCN
Kurve 19
Kurve 20
Kurve 21
+300
+100
-100
-300
-500
½
1
3/2 Val Feiz

Absorptionsspektren von $ReCl_3$ in HCl und $ReCl_3$ in KCN




Zeitliche Veränderung von $ReCl_3$ in KCN
E_H
mV
Kurve 24
Kurve 25
Kurve 26
+500
0
-500
A
B
C
½
3/2
Val Feiz

Diskussion der Kurven 19 - 26

Für die Oxydierbarkeit äusserst charakteristisch sind die Potentialsprünge nach $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten zugefügtem Feiz. Sie lassen sich nur erklären, wenn man für Re(3) die eine der beiden folgenden h ä l f t i g e n Disproportionierungen annimmt (das von NODDACK vorgeschlagene Disproportionierungsschema kann nicht zutreffen!):

allgemein: $2\,Re(3) \longrightarrow Re(3-a) + Re(3+a)$ mit a = 1,2

speziell: $2\,Re(3) \longrightarrow Re(2) + Re(4)$

$2\,Re(3) \longrightarrow Re(1) + Re(5)$

Der erste Sprung entspricht dann der Oxydation der als Re(1) oder Re(2) in Form eines Doppelkomplexes vorliegenden halben Re-Menge um 1 Stufe.

Beim zweiten Potentialsprung liegt Re der durchschnittlichen Wertigkeit $4\frac{1}{2}$ vor, welches mit Feiz nicht mehr weiter oxydierbar ist. Valenzmässig betrachtet, handelt es sich damit um ein Analogon zum TRIBALT'schen Re(4,5)-Rhodanid-Komplex.

Bei nicht zu langsamer Titration sind die fortwährend eintretenden Disproportionierungen zu vernachlässigen. Die Oxydationsprodukte sind somit ebenfalls durch Komplexbildung stabilisiert.

Erst die extrem langsame Titration berücksichtigt die Disproportionierung der Oxydationsprodukte. Der Reaktionsverlauf ist hier gänzlich verschieden. Endstufe ist ein Re(4)-Komplex; infolge Wasserzersetzung ist die Stöchiometrie allerdings nicht ganz genau.

Der absteigende Ast der Potentialkurve 21 muss wohl so erklärt werden, dass bei der Disproportionierung des Komplexes und seiner Oxydationsprodukte Valenzstufen auftreten, die noch tiefer liegen als die im ursprünglichen Komplex enthaltenen. Wenn wir für das alkalische Gebiet Re(-1) ausschliessen, so kann ein solcher Vorgang nur für einen Re(2)-Re(4)-Komplex, nicht aber für einen Re(1)-Re(5)-Komplex möglich sein.

Die Untersuchung der gealterten Re-CN-Komplexe stützt die Hypothese, dass aus $ReCl_3$ und KCN ein Re(2)-Re(4)-Komplex entsteht.

Die Kurven 24-26 stellen dar:

Kurve 24: Komplex 24 h alt, ohne NaOH
Kurve 25: Komplex 10 h alt, mit 1% NaOH
Kurve 26: Komplex 24 h alt, mit 1% NaOH

Das Potential eines gealterten Komplexes ist ca. 100 mV negativer als das des frisch bereiteten Komplexes. Das ist wiederum nur erklärlich, wenn wir von einem Re(2)-Re(4)-Komplex ausgehen. Dieser scheint dann mit einem Re(1)-Re(5)-Komplex in einem Gleichgewicht zu stehen, das sich aber nur sehr langsam einstellt. Je älter also ein Komplex ist, um so mehr 1-5-Komponente wird er enthalten, und um so negativer wird demnach sein Potential sein. Hohes p_H begünstigt die Entstehung des 1-5-Komplexes. Dem besprochenen Vorgang wirkt natürlich die durch Wasserzersetzung erfolgende Selbstoxydation entgegen.

Aus Analogie zu den später zu erwähnenden Re(1)-Re(2)- und Re(1)- Cyan-Komplexen darf angenommen werden, dass ein Re(1)-Re(5)-Komplex über andere Zwischenstufen oxydiert wird als ein 2-4-Komplex. Das weist ausserdem darauf hin, dass die Rhenium-Zentralatome nicht gleichwertig und nicht untereinander austauschbar sind. Zur Erklärung muss angenommen werden, dass sich bei der Reduktion die Elektronenanordnung in den nicht durch Komplexbildung bean-

spruchten 5d-Orbitals verändert hat. Von einer solchen Umgruppierung werden aber auch die Ligandenbindungen beeinflusst, die ja nach PAULING teilweisen Doppelbindungscharakter unter Mitwirkung der nicht komplex-beanspruchten Orbitals haben. Es ist ausserdem möglich, dass die Verkuppelung der beiden Komplexkerne geändert hat, wodurch Oxydierbarkeit und Farbe beeinflusst werden.

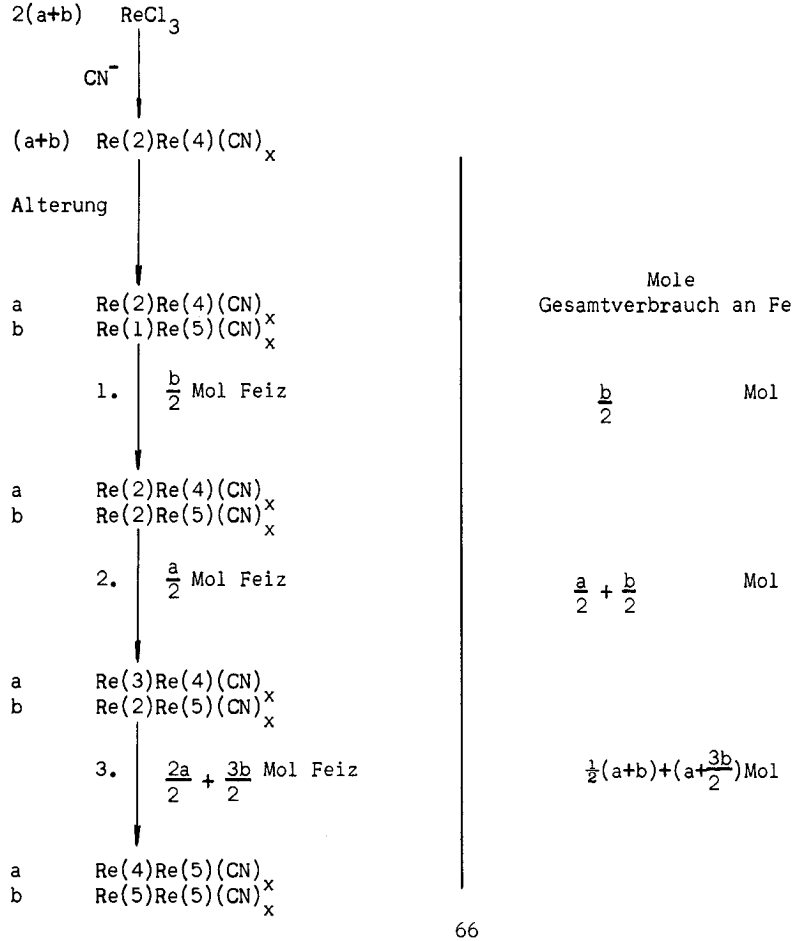
Es ist verständlich, dass die Oxydation der 1-5Verbindung, wie bei den 1-2- und 1-Komplexen, bis zu Re(5) geht. Vergl. auch Oxydation von $[Re(2)Re(4)(CN)_8]$ (Kurve 33) zu Re(5).

Für einen bestimmten Zeitpunkt nehmen wir an (Kurven 24-26):

Konz. des Re(2)-Re(4)-Komplexes = a Mol/l
Konz. des Re(1)-Re(5)-Komplexes = b Mol/l

Die Re-Atome sind nicht austauschbar!

Dann können wir formulieren:



Daraus ergibt sich:

Die in diesen Kurven neu auftretende kleine Vorstufe C entspricht der Oxydation 1. Hauptstufe A bei $\frac{1}{2}$ Aequivalent hat die Oxydation 2 zur Ursache. Die Endstufe B schliesslich ist durch Oxydation 3 gegeben.

In Uebereinstimmung mit dem Kurvenbild steht, dass die Hauptstufe A stets bei $\frac{1}{2}$ Aequivalent liegt; der Gesamt-Feiz-Verbrauch ist an diesem Punkt $\frac{1}{2}(a+b)$, also unabhängig vom gegenseitigen Verhältnis von a und b, deren Summe ja stets konstant ist.

Die Endstufe B dagegen ist über $1\frac{1}{2}$ Aequivalente hinaus verschoben. Der Gesamt-Feiz-Verbrauch ist dort:

$$\sum \text{Feiz} = \tfrac{1}{2}(a+b) + (a+\frac{3b}{2})$$

Da in der zweiten Klammer a und b nicht mehr die gleichen Koeffizienten haben, muss sich also eine Verschiebung des gegenseitigen Verhältnisses in einer Veränderung der Summe ausdrücken. Dabei wird der Feiz-Verbrauch um so grösser, je grösser b, d.h. je älter der Komplex ist. Nur für b=o liegt die Endstufe B genau bei $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten.

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Kurvenbild ist befriedigend, wenn man bedenkt, dass wir die folgenden Faktoren nicht berücksichtigen konnten:

Selbstzersetzung unter H_2-Entwicklung (negatives Potential!)
Mehrkern-Komplexbildung mit Ferrocyanid(?)
Sekundäre Disproportionierungen

Damit ist für den nativen Komplex die Valenzverteilung 2-4 in hohem Masse wahrscheinlich gemacht.

Das bisherige Resultat kann zusammengefasst werden:

$$2\ ReCl_3 + x\ CN' \xrightarrow{2m\ CN^-} \begin{bmatrix} Re(2)Re(4)(CN)_x \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} Re(1)Re(5)(CN)_x \end{bmatrix}$$

Bemerkung:

Es wurde auch versucht, die analogen Rhodanid-Komplexe herzustellen. Diese Verbindungen sind weniger gut beständig als die entsprechenden Cyan-Komplexe. Am günstigsten ist nahezu neutrales Milieu.

Die Oxydationskurven deuten, ähnlich wie Kurven 19 & 20 Stufen bei $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten an.

2. Cyanid-Bestimmung im Re(2)-Re(4)-Komplex

Wenn es gelingen würde, den in Frage stehenden Komplex in irgend einer Form zu isolieren, wäre eine CN-Bestimmung sehr einfach durchzuführen.

Alle Versuche, den Komplex durch Kationenzusatz, Ausschütteln mit organischen Lösungsmitteln, Alkoholzusatz oder durch Bildung von Pyridin- und Chinolinderivaten aus der wässrigen Lösung abzutrennen, schlugen fehl.

Es bleibt noch der Weg, die CN-Aufnahme des $ReCl_3$ potentiometrisch an einer Silber-Sonde und konduktometrisch zu verfolgen und die Absorptionsspektren der resultierenden Verbindungen zu vergleichen. Kurven 27-33.

Zu Kurve 27

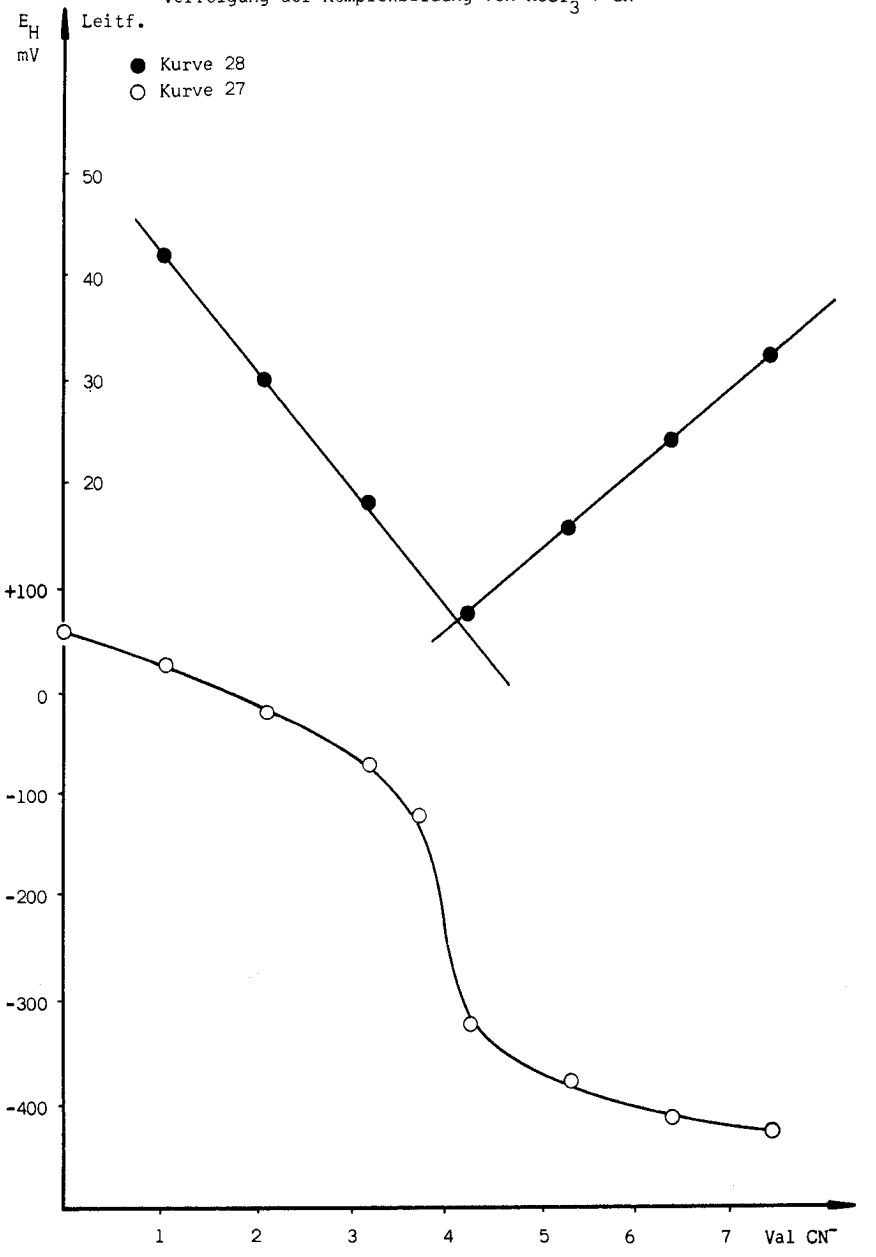
Vorgelegt: 100 ml 0,001 m $ReCl_3$
Milieu: H_2O
Titriert mit: 0,106 m KCN
Temperatur: 25° C
Potentialsonde: Ag
Diskussion: Die Kurve zeigt eindeutig einen Gehalt von 4 CN^- pro Re. Die grossen Intervalle dieser Titration sind dadurch bedingt, dass durch Hydrolyse von noch unverbrauchtem $ReCl_3$ Hydroxyde ausfallen, die durch das zugegebnne KCN erst wieder gelöst werden müssen.

0,106 m KCN ml	Aequivalente	E_H	Intervalle	Farbe
0	0	+ 57	60'	
1	1,06	+ 26	60'	brauner Niederschlag
2	2,12	- 21	60'	
3	3,18	72	60'	
3,5	3,71	122	60'	
4	4,24	324	60'	grüne Lösung
5	5,30	379	60'	
6	6,36	414	60'	
7	7,42	427		

Zu Kurve 28

Bei Aufnahme der potentiometrischen Kurve 27 sind zugleich die Veränderungen der Leitfähigkeit gemessen worden. Es ergeben sich auch hier wiederum eindeutig 4 CN^- pro Re.

Verfolgung der Komplexbildung von $ReCl_3 + CN^-$



Zur Kontrolle wurde versucht, den aus $ReCl_3$ und 4 Aequivalenten CN^- hergestellten Komplex potentiometrisch mit $AgNO_3$ zu titrieren (Kurve 30)*. Die Umschlagspunkte sind nicht mehr sehr scharf, lassen aber aus einem Vergleich mit einer Cl^--CN^--Blindtitration (Kurve 29) erkennen (52):

Durch die erste Zugabe von $AgNO_3$ wird der kleine Ueberschuss an CN^- gebunden. Nachher fallen die 3 vom $ReCl_3$ herstammenden Aequivalente Chlor aus. Endlich wird, deutlich in zwei Hälften geteilt, unter Zerstörung des Komplexes, das Liganden-CN^- bestimmt.

Daraus geht hervor:

1. Gemäss Blindversuch (Kurve 29) wird bei Ag^+-Zusatz zuerst das CN^-, später das Cl^- gebunden.
   In der Komplextitration wird dagegen offensichtlich zuerst das Cl^-, dann das CN^- verbraucht. Das ist wohl verständlich, wenn man bedenkt, dass Cl^- in Form von freien Ionen leicht zur Verfügung steht, CN^- aber erst unter Zerstörung des Komplexes zugänglich gemacht werden muss. Unser Komplex ist also nicht ein gemischter Cyanid-Chlorid-, sondern ein reiner Cyanid-Komplex.
   Immerhin zeigen zu Kurve 30 analoge Titrationen an sehr frischen Komplexen, dass die Bildung des reinen Cyanid-Komplexes über CN^--Cl^--Komplexe verläuft.

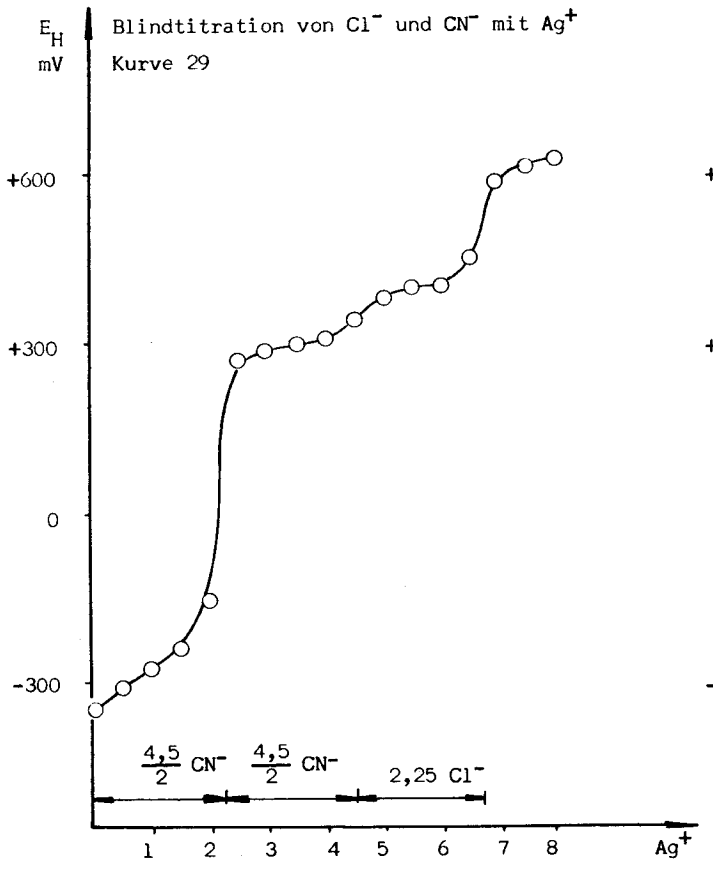
2. Die Tatsache, dass das Liganden-Cyanid mit Ag^+ bestimmbar ist, weist auf eine grosse sekundäre Dissoziation und damit geringe Komplexstabilität hin. Es kann sich hier höchstens um einen unvollkommenen Durchdringungskomplex handeln.

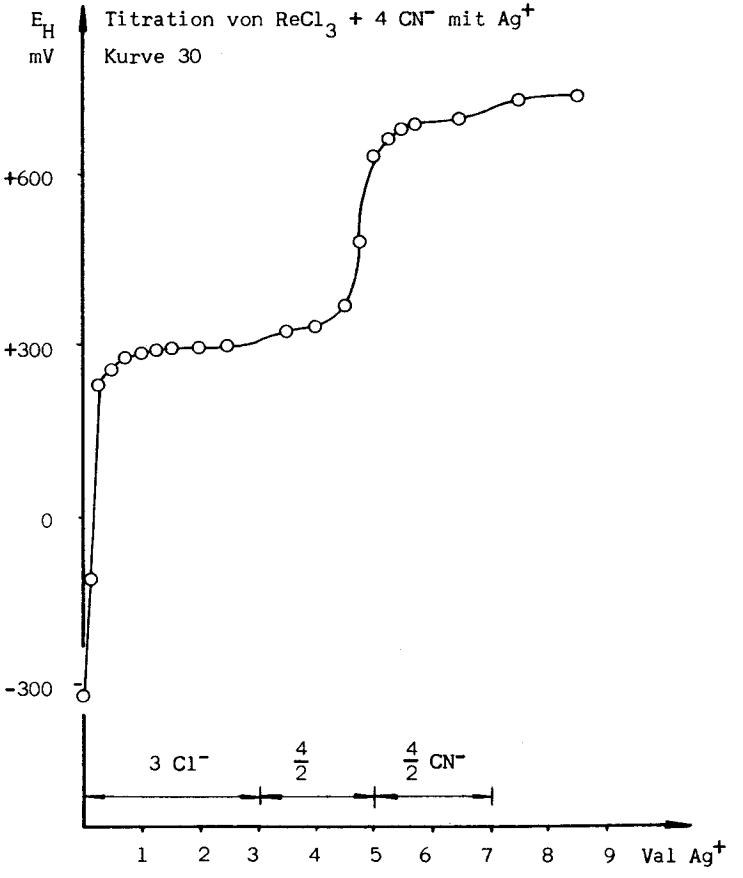
3. Das Verhältnis von 4 CN^- pro Re ist bestätigt.

Bemerkung:

Die vom $AgNO_3$ herstammende geringe Konzentration an Salpetersäure ist, wie Parallelversuche mit Ag_2SO_4 bewiesen, ohne oxydierende Wirkung.

*Die Deutung dieser Kurve ist noch unsicher.

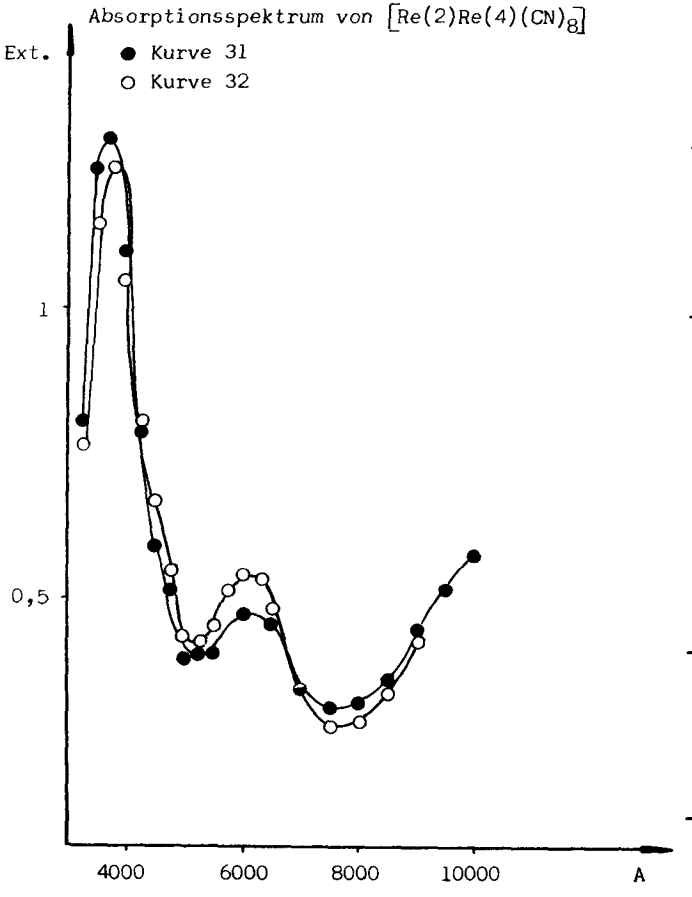

E_H
mV
Blindtitration von Cl^- und CN^- mit Ag^+
Kurve 29
+600
+300
0
-300
$\frac{4,5}{2}$ CN^-
$\frac{4,5}{2}$ CN^-
2,25 Cl^-
1
2
3
4
5
6
7
8
Ag^+

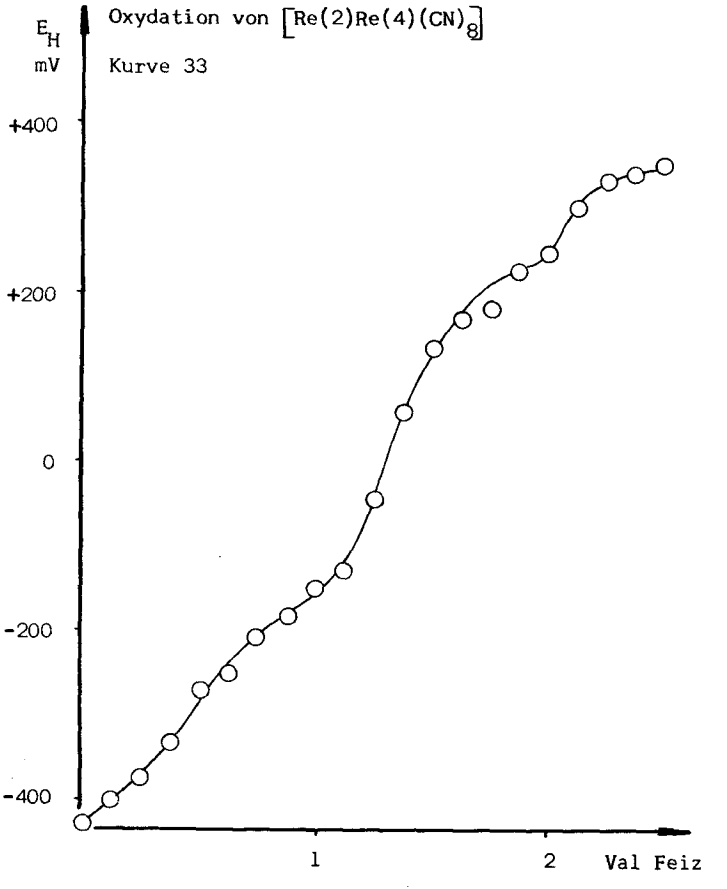

E_H
mV
Titration von $ReCl_3$ + 4 CN^- mit Ag^+
Kurve 30
+600
+300
0
-300
3 Cl^-
$\frac{4}{2}$
$\frac{4}{2}$ CN^-
1
2
3
4
5
6
7
8
9
Val Ag^+

Zu Kurve 33

Vorgelegt: 50 ml 0,001 m $ReCl_3$ als $[Re(2)Re(4)(CN)_8]^-$
Milieu: 0,01 m KOH
Oxydationsmittel: 0,025 n Feiz
Temperatur: 25° C
Bemerkung: ohne KOH-Zusatz ist der Komplex mit Feiz nicht oxydierbar.

ml 0,025 n Feiz	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	-423		grün
0,25	0,125	397	2'	
0,5	0,25	369	2'	
0,75	0,375	323	2'	
1	0,5	271	2'	
1,25	0,625	251	2'	
1,5	0,75	206	2'	
1,75	0,875	183	2'	
2	1	145	2'	farblos
2,25	1,125	127	2'	
2,5	1,25	- 45	2'	rötlich
2,75	1,375	+ 61	2'	
3	1,5	133	2'	
3,25	1,625	171	2'	
3,5	1,75	182	2'	
3,75	1,875	224	2'	
4	2	243	2'	
4,25	2,125	301	2'	
4,5	2,25	320	2'	
4,75	2,375	333	2'	
5	2,5	339	2'	
5,25	2,625	348	2'	
5,75	2,875	357	2'	
6	3	364		


Absorptionsspektrum von [Re(2)Re(4)(CN)8]
Ext.
Kurve 31
Kurve 32
1
0,5
4000
6000
8000
10000
A


Oxydation von [Re(2)Re(4)(CN)8]
Kurve 33
EH
mV
+400
+200
0
-200
-400
1
2
Val Feiz

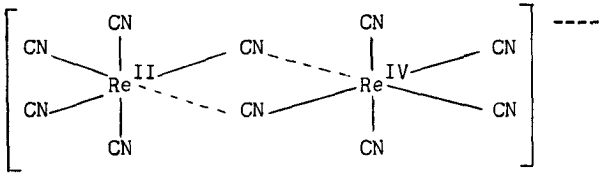
Kurve 31 zeigt das Absorptionsspektrum von 0,001 m $ReCl_3$ + 4 Aequivalente CN^-, Kurve 32 die Absorption von 0,0009 m $ReCl_3$ + 4 Aequivalente CN^- in 0,01 m NaOH. Der Vergleich dieser beiden Kurven und der Oxydationskurve 33 mit den entsprechenden Kurven 19 und 23 des in grossem CN-Ueberschuss hergestellten Komplexes ergibt, dass die beiden Verbindungen nicht identisch sind. - Der Laugenzusatz in Titration 33 wurde gemacht, um das p_H der schwächeren Lösung der konzentrierteren Cyanidlösung anzugleichen. Ohne diesen Zusatz ist der Komplex mit Re : CN = 1 : 4 durch Feiz überhaupt nicht oxydierbar. In alkalischer Lösung erfolgt dann aber Oxydation bis zu Re(5). Die auch hier auftretenden charakteristischen Potentialsprünge in der Gegend von $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ Aequivalenten lassen erkennen, dass ebenfalls ein Re(2)-Re(4)-Komplex vorliegt:

$$2\ ReCl_3 + 8\ CN^- \longrightarrow [Re(2)Re(4)(CN)_8] + 6\ Cl^-$$

Diese Verbindung geht in 2m Alkalicyanidlösung im Verlaufe von $\frac{1}{2}$-1 h in den durch Spektrum 23 charakterisierten, intensiver gefärbten Komplex über. Diese Umwandlung tritt nur bei grossem Ueberschuss ein; bei gestufter Zugabe von 5-8 Aequivalenten CN^- pro Re bleibt sie aus.

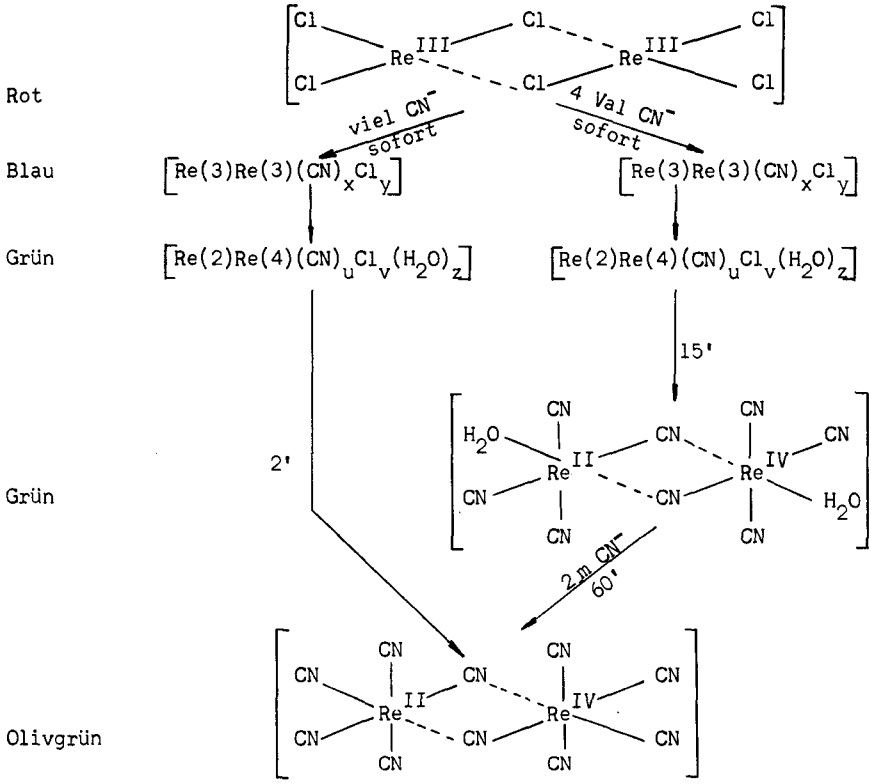
Mit Kurve 30 wurde gezeigt, dass aus $ReCl_3$ + 4 CN^- nach Einstellung des Gleichgewichts ein reiner Cyankomplex entsteht. Die Veränderung, die dieser Komplex in starker Cyanidlösung erleidet, kann somit nicht von einer Verdrängung von komplexgebundenen Chlorid durch Cyanid herrühren. Es ist dagegen eine allgemeine Erscheinung, dass der Ersatz der Wassermoleküle aus der Hydrathülle eines Metallkations durch andere Liganden s t u f e n w e i s e geschieht. In unserem Fall erfolgt nun die letzte Stufe der Verdrängung von H_2O durch CN^- erst bei grossem Ueberschuss an Cyanid.

Nehmen wir, gestützt auf die bisherigen Resultate und die Ausführungen des theoretischen Teils, für Re die Koordinationszahl 6 an, so ist oktaedrische Anordnung der Liganden nach d^2sp^3 zu erwarten. Für den Komplex $[Re(2)Re(4)(CN)_8]$ können wir dann formulieren:



Die Bildung von $[Re(2)Re(4)(CN)_8]$ verläuft über dieselben Zwischenstufen wie die Bildung von $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$ (s.S. 75). Es kann angenommen werden- dass die blaue Vorstufe einen Cyankomplex des noch nicht disproportionierten dreiwertigen Rheniums darstellt. Durch Disproportionierung entsteht dann daraus, je nach der zur Verfügung stehenden CN^--Menge, einer der beiden obigen Komplexe.

Diese Zusammenhänge können wie folgt zusammengefasst werden:
(Die Hydrathülle ist nur in dieser Aufstellung berücksichtigt; in andern Formeln wird sie nicht bezeichnet!)



3. Cyan-Komplexe des ein- und zweiwertigen Rheniums

Die vom Mangan her bekannte Herstellungsmöglichkeit niederwertiger CN-Komplexe durch Auflösen des Metalls in Alkalicyanid scheidet für das Rhenium aus. Selbst nach (53) hergestelltes kolloides Rhenium gibt mit Cyanid keinerlei Reaktion.

Nachdem aber im Komplex

$$[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$$

ein bequemes, gut reproduzierbares Ausgangsmaterial zur Verfügung steht, können andere Reduktionsmethoden zur Anwendung kommen.

Bemerkung:

Es ist nicht gelungen, von den im Folgenden beschriebenen niederwertigen Komplexen analysenfähige Präparate herzustellen. Da aber eine Aenderung der KZ im Verlauf der durchgeführten Operationen nicht wahrscheinlich ist, wird die Ligandenbezeichnung des Ausgangsmaterials für alle abgeleiteten Komplexe beibehalten.

a) Reduktion mit Hexacyanomanganat-1

Die Reduktion von $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$ mit Mn(1) hat den Vorteil, dass sich der Vorgang in genauer Kenntnis des zugesetzten Reduktionsmittels potentiometrisch verfolgen lässt.

Zu Kurve 34

Vorgelegt: 25 ml 0,004 m $ReCl_3$ als $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$

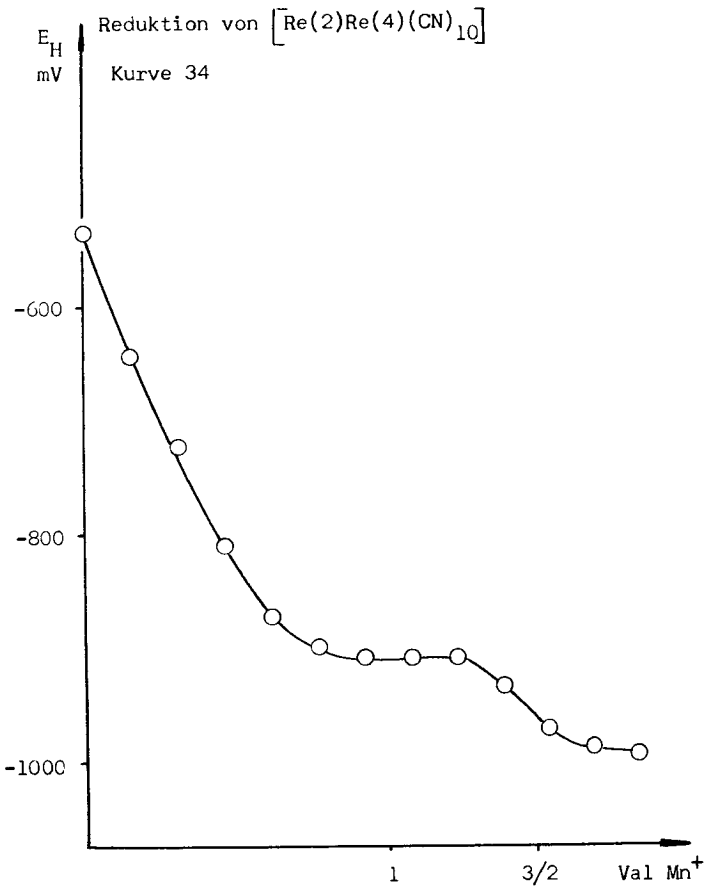
Milieu: 2 m NaCN

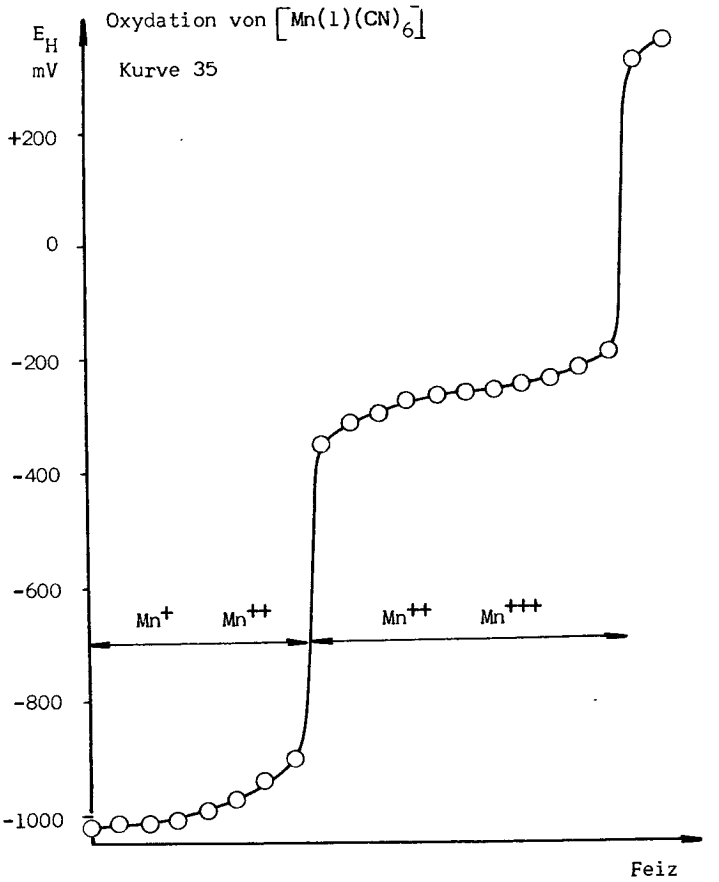
Reduktionsmittel: 0,0155 m = n $[Mn(1)(CN)_6]$

Temperatur: 25° C

Diskussion: Der vorgelegte Komplex $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$ wird um 1,5 Valenzen zu $[Re(1)Re(2)(CN)_{10}]$ reduziert.

ml 0,0155 m = n $[Mn(1)(CN)_6]$	Aequivalente	E_H	Intervall	Farbe
0	0	- 534		olivgrün
1	0,155	646	1'	
2	0,310	725	1'	
3	0,465	- 811	1'	aufhellend
4	0,620	871	1'	
5	0,775	901	1'	
6	0,930	911	2'	
7	1,085	911	2'	
8	1,24	911	2'	
9	1,39	931	2'	
10	1,55	973	2'	
11	1,71	986	2'	
12	1,86	999	2'	
13,5	2,09	-1019	2'	sehr helles grün

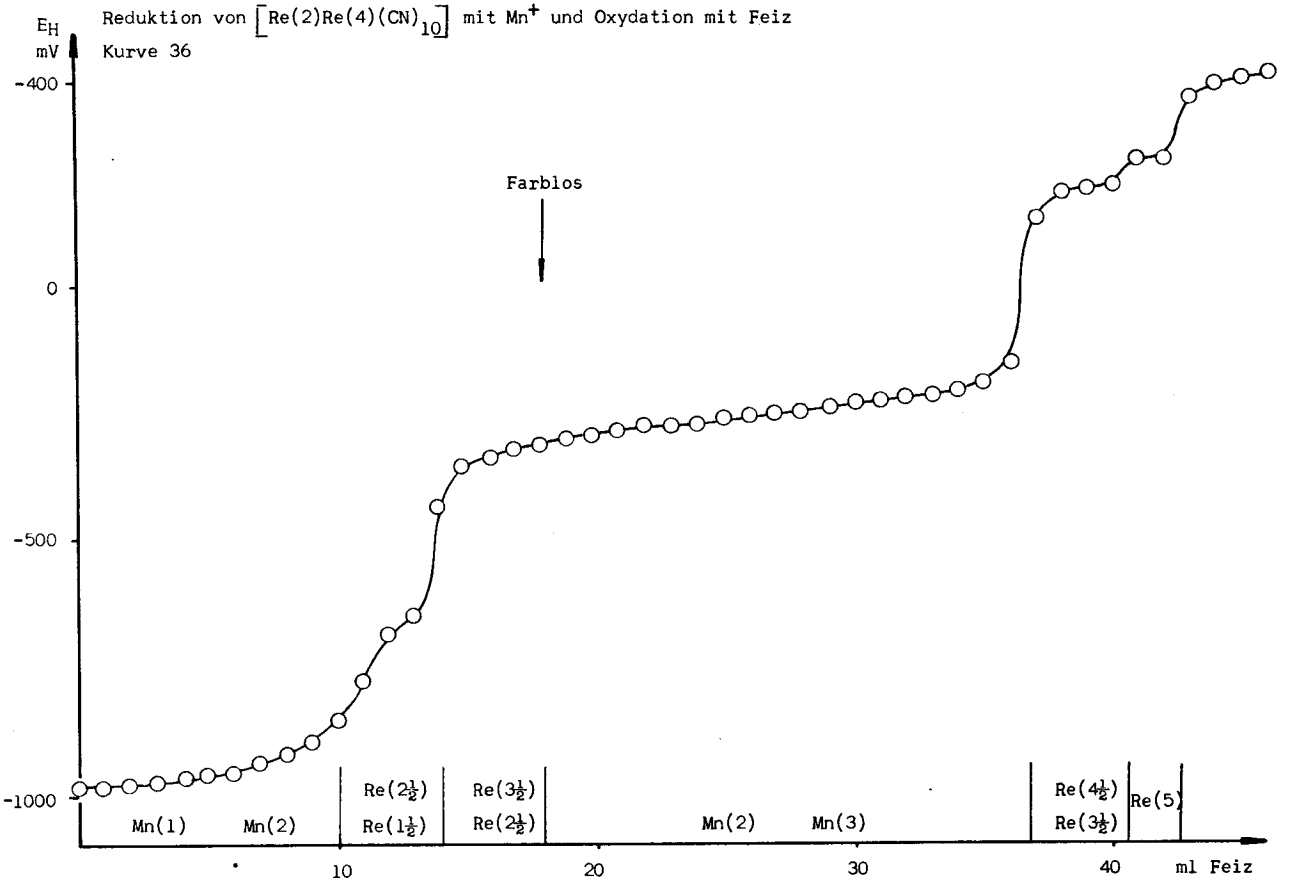

Reduktion von [Re(2)Re(4)(CN)10]
Kurve 34
EH
mV
-600
-800
-1000
1
3/2
Val Mn+


Oxydation von [Mn(1)(CN)6-]
Kurve 35
EH
mV
+200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
Mn+
Mn++
Mn++
Mn+++
Feiz

Zu Kurve 36

Vorgelegt: 50 ml 0,002 m $ReCl_3$ als $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$
Milieu: 2 m NaCN
Reduktionsmittel: 4 Aequivalente $[Mn(1)(CN)_6]$ als 0,01 n Lösung. Titer = Mittel aus je zwei Messungen am Anfang und Ende der Titration.
Titriert mit: 0,025 m=n Feiz
Temperatur: 25° C
Bemerkung: 1 Aequivalent Feiz = 4 ml.
Aequivalenzwerte sind nur gültig für:
sämtliche Re-Oxydationen
Oxydation Mn(1)/Mn(2)
Der Feiz-Verbrauch des Vorgangs
Mn(2)/Mn(3)
ist dagegen aus den Titerstellungen zu entnehmen, da Mn(1) niemals 100%ig ist, sondern stets wechselnde Mn(2) enthält (z.B. Kurve 35).
Intervalle: Durchwegs 1'

ml 0,025 n Feiz	E_H	Farbe	ml 0,025 n Feiz	E_H	Farbe
0	-986	gelb	24	-269	
1	983		25	263	
2	979		26	257	
3	973	heller werdend	27	252	
4	967		28	247	
5	959		29	241	
6	953		30	236	
7	935		31	229	
8	919		32	223	rötlich
9	895		33	216	
10	857		34	203	
11	776		35	189	
12	686	blaugrün	36	-153	
13	647		37	+129	schwach gelblich
14	433		38	180	
15	351		39	184	
16	337		40	193	
17	321		41	241	
18	309		42	245	
19	299	farblos	43	363	
20	291		44	389	Feiz-gelb
21	283		45	401	
22	277		46	409	
23	273				


Reduktion von [Re(2)Re(4)(CN)10] mit Mn+ und Oxydation mit Feiz
Kurve 36
EH
mV
-400
0
-500
-1000
Farblos
Mn(1)
Mn(2)
Re(2½)
Re(1½)
Re(3½)
Re(2½)
Mn(2)
Mn(3)
Re(4½)
Re(3½)
Re(5)
10
20
30
40
ml Feiz

Aufschluss über die Oxydierbarkeit des neuen Komplexes $[Re(1)Re(2)(CN)_{10}]$ gibt Kurve 36. Hier ist $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$ mit einem Ueberschuss von $[Mn(1)(CN)_6]$ versetzt und anschliessend mit Feiz oxydiert worden.

Diskussion:

Trotz des grossen Ueberschusses an Mn(1) geht die Reduktion nur bis zu $[Re(1)Re(2)(CN)_{10}]$. Bei der Oxydation wird der Ausgangspunkt, $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$, nicht mehr erreicht. Es ist so verständlich, dass die im Verlaufe der Oxydation erhaltenen Komplexe des Re($3\frac{1}{2}$) und Re($4\frac{1}{2}$) nicht mit denen aus Kurve 19 identisch sind. Dass die veränderte Oxydierbarkeit nicht nur durch die p_H-Verschiebung verursacht ist, zeigt Kurve 37. Zur Erklärung muss wiederum Umbesetzung in den nicht komplex beanspruchten 5d-Orbitals oder veränderte Brückenbildung zwischen den beiden Komplexkernen angenommen werden.

Die Oxydation von $[Re(1)Re(2)(CN)_{10}]$ verläuft also über folgende Stufen: Von den vier zugesetzten Aequivalenten Mn(1) sind für die Reduktion des Re-Komplexes nur 1,5 Aequivalente verbraucht worden. Vorerst werden demnach durch Feiz die nicht verbrauchten 2,5 Aequivalente Mn(1) zu Mn(2) oxydiert. Dann folgt einstufige Oxydation des Re-1-2- zum Re-2-3-Komplex. Die nächste einstufige Oxydation zum Re-3-4-Komplex gibt sich nur durch Farbumschlag zu erkennen; der zugehörige Potentialsprung kommt nicht zur Ausbildung, da unmittelbar anschliessend auf dem gleichen Potentialniveau die Oxydation der 4 Aequivalente Mn(2) zu Mn(3) erfolgt. Hier schliesst sich eine weitere ganzstufige Oxydation des Re-3-4- zum Re-4-5-Komplex an. Der letzte Potentialsprung nach Zugabe eines weiteren $\frac{1}{2}$ Aequivalentes Feiz entspricht dem Uebergang Re($4\frac{1}{2}$)$\longrightarrow$Re(5). - Die letzten beiden Potentialsprünge können bei langsamerer Titration zu einem einzigen verschmelzen.

b) Reduktion mit Natriumamalgam

Die Herstellung des Natriumamalgams erfolgte nach (54) durch Zusammenschmelzen von metallischem Natrium und Quecksilber in Stickstoff-Atmosphäre.

Kurve 38 zeigt, dass durch Reduktion von $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$ mit 0,5%igem Natriumamalgam $[Re(1)(CN)_6]$ erhalten wird. Die Verbindung ist von annähernd gleicher Farbe wie der entsprechende Mangan-Komplex.

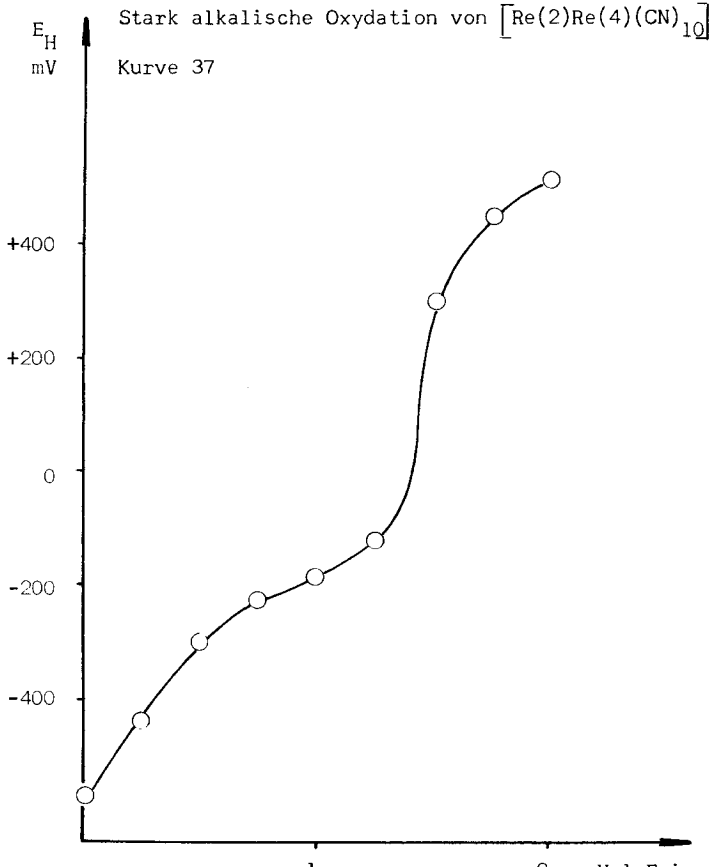
Die Oxydation verläuft hier grundsätzlich in ganzen Stufen über Re(2), Re(3) zu Re(5).

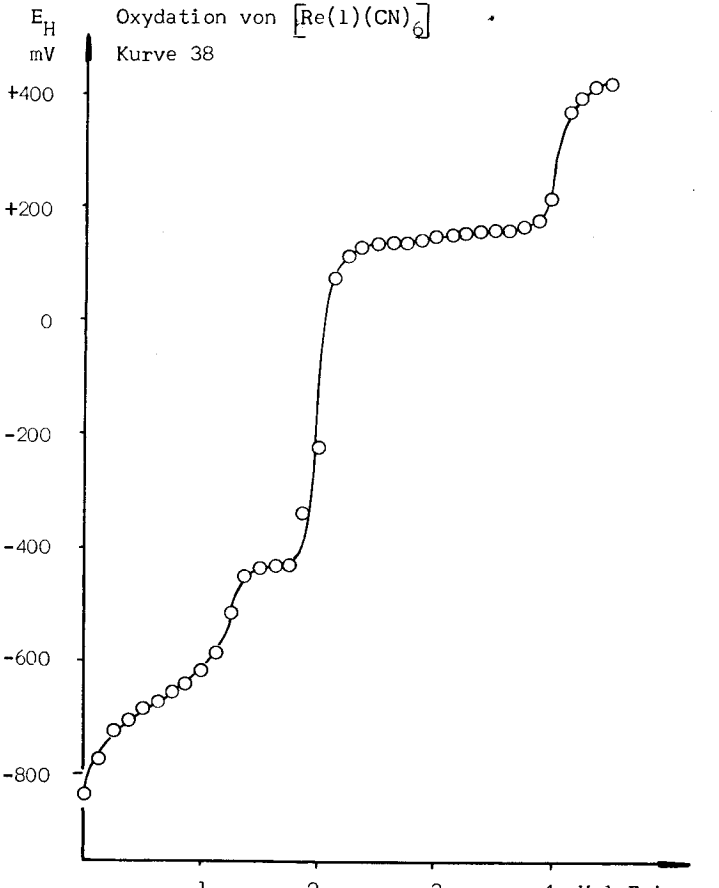
Die nicht genau hälftige Aufteilung der ersten grossen Hauptstufe ist wiederum durch Disproportionierungsvorgänge bedingt.

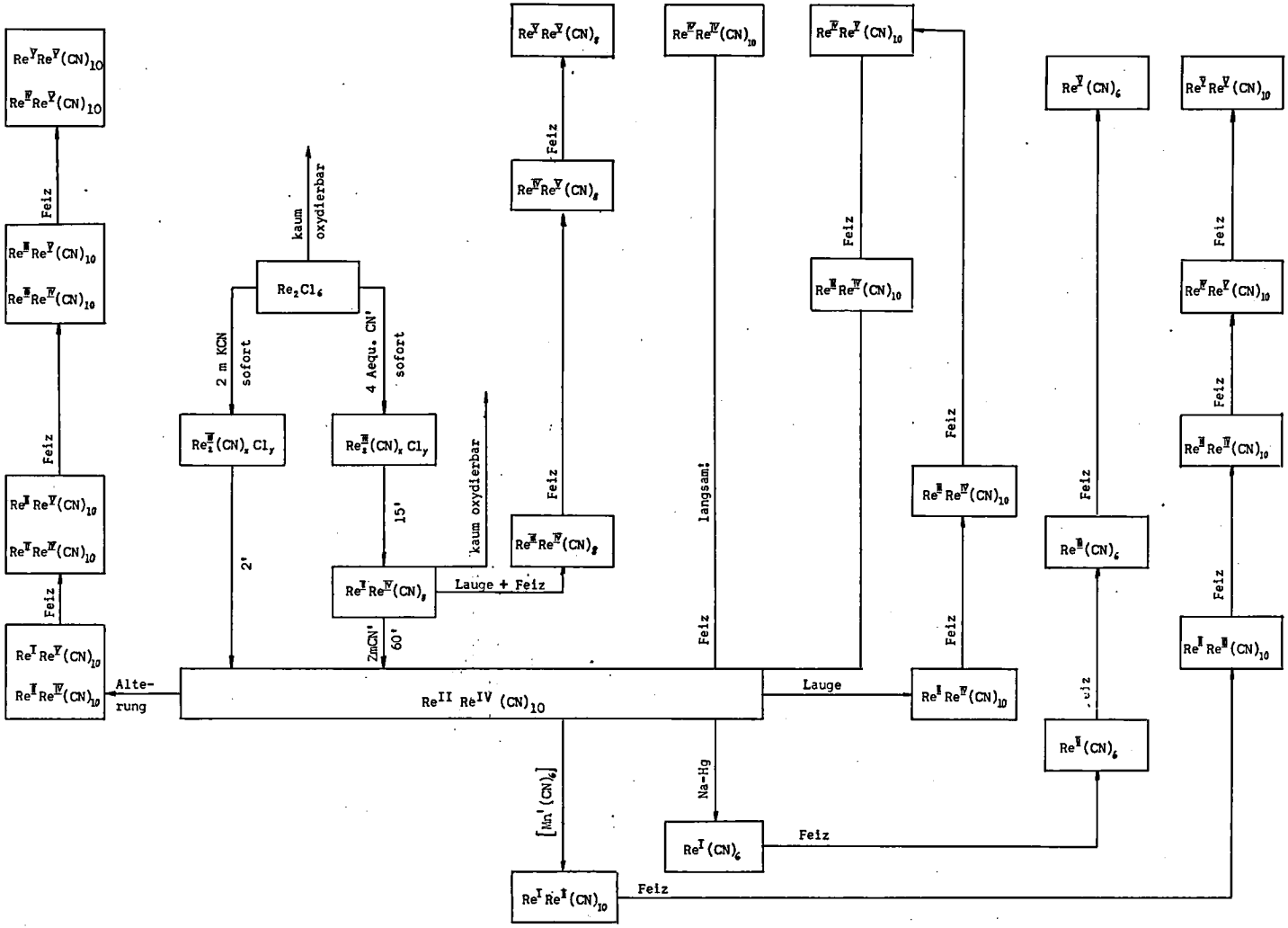
Zu Kurve 38

Vorgelegt: 50 ml 0,002 m $ReCl_3$ als $[Re(2)Re(4)(CN)_{10}]$
Milieu: 2m CN^-
Bedingungen der Reduktion:
Titriert mit: Reduktionsmittel: 0,5% Na-amalgam
Temperatur: 20° C
Dauer: 2 h
Titriert mit: 0,025 n Feiz

ml 0,025 n Feiz	Aequivalente	E_H	Intervalle	Farbe
0	0	-836		gelb
0,5	0,125	775	1'	
1	0,25	727	1'	blaugrün
1,5	0,375	707	1'	
2	0,5	685	1'	dunkler werdend
2,5	0,625	671	1'	
3	0,75	657	1'	
3,5	0,875	641	1'	
4	1	618	1'	
4,5	1,125	587	1'	lebhaftes Grün
5	1,25	515	1'	
5,5	1,375	455	1'	
6	1,5	441	1'	gelbgrün
6,5	1,625	437	1'	
7	1,75	432	1'	rötlich
7,5	1,875	341	1'	
8	2	-223	1'	
8,5	2,125	+ 74	1'	
9	2,25	114	1'	gelb-rot verblassend
9,5	2,375	127	1'	
10	2,5	135	1'	
10,5	2,625	137	1'	
11	2,75	137	1'	
11,5	2,875	144	1'	
12	3	147	1'	
12,5	3,125	149	1'	
13	3,25	151	1'	
13,5	3,375	154	1'	
14	3,5	157	1'	
14,5	3,625	160	1'	
15	3,75	168	1'	
15,5	3,875	176	1'	
16	4	215	1'	
16,5	4,125	369	1'	
17	4,25	393	1'	Feiz-gelb
17,5	4,375	411	1'	
18	4,5			


Stark alkalische Oxydation von [Re(2)Re(4)(CN)10]
Kurve 37
EH
mV
+400
+200
0
-200
-400
1
2
Val Feiz


Oxydation von [Re(1)(CN)6]
Kurve 38
EH
mV
+400
+200
0
-200
-400
-600
-800
1
2
3
4
Val Feiz


$Re^{V}Re^{V}(CN)_{10}$
$Re^{IV}Re^{V}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{III}Re^{V}(CN)_{10}$
$Re^{III}Re^{IV}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{II}Re^{V}(CN)_{10}$
$Re^{II}Re^{IV}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{I}Re^{V}(CN)_{10}$
$Re^{I}Re^{IV}(CN)_{10}$
Alte-
rung
kaum
oxydierbar
Re_2Cl_6
2 m KCN
sofort
4 Aequ. CN'
sofort
$Re_2^{III}(CN)_xCl_y$
$Re_2^{III}(CN)_xCl_y$
2'
15'
kaum oxydierbar
$Re^{I}Re^{IV}(CN)_8$
Lauge + Feiz
ZnCN'
60'
$Re^{II}Re^{IV}(CN)_{10}$
$[Mn'(CN)_6]$
$Re^{I}Re^{II}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{V}Re^{V}(CN)_8$
Feiz
$Re^{IV}Re^{V}(CN)_8$
Feiz
$Re^{III}Re^{IV}(CN)_8$
$Re^{IV}Re^{IV}(CN)_{10}$
langsam!
Feiz
Na-Hg
$Re^{I}(CN)_6$
Feiz
$Re^{IV}Re^{V}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{III}Re^{IV}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{III}Re^{IV}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{II}Re^{IV}(CN)_{10}$
Lauge
$Re^{V}(CN)_6$
Feiz
$Re^{III}(CN)_6$
Feiz
$Re^{II}(CN)_6$
$Re^{V}Re^{V}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{IV}Re^{V}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{III}Re^{IV}(CN)_{10}$
Feiz
$Re^{II}Re^{III}(CN)_{10}$

D. ZUSAMMENFASSUNG

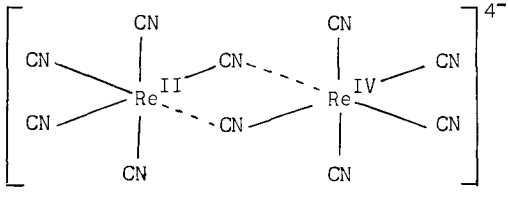
1. Die Reduzierbarkeit von Perrheniumsäure wurde in saurer Komplexbildner-freier und Komplexbildner-haltiger Lösung untersucht.

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.

E. LITERATURVERZEICHNIS

1. W.D. Treadwell, W.E. Raths, Helv.chim.acta 35, 2259 (1952)
   W.D. Treadwell, W.E. Raths, Helv.chim.acta 35, 2275 (1952)
   W.E. Raths, Diss. ETH (1952)
2. J.G.F. Druce, Rhenium (1948)
3. W. Geilmann, F. Weibke, Z.anorg.Ch. 199, 347 (1931)
4. G.B. Alexander, J.A.C.S. 71, 3043 (1949)
5. J.I.Hoffmann, G.E.F. Lundell, Bur.Stand.J.Res. 23, 479 (1939)
6. S. Tribalat, Ann. de chim. 4, (12), 289 (1949)
7. S. Pina de Rubies, Ann.Soc.esp.Fis.Quim. 30, 918 (1932)
8. W. Geilmann, A. Voigt, Z.anorg.Ch. 197, 52 (1930)
9. S. Tribalat, C.r. 223, 34 (1946)
10. O. & F. Tomicek, Trans.Electrochem.Soc. 76, 197 (1939)
11. W. Geilmann, L.C. Hurd, Z.anorg.Ch. 210, 350 (1933)
12. J. Heyrovsky, Chem.Lisky 20, 4 (1926)
13. J.J. Lingane, J.A.C.S. 64, 1001 (1942)
14. C.C. Miller, J.Chem.Soc.(London) 792 (1941)
15. N.S. Poluektow, J.chim.appl.(russ.) 14, 695 (1941)
16. P. Wenger, R. Duckert, Helv.chim.acta 25, 599 (1942)
17. W. Geilmann, H. Bode, Z.anorg.Ch. 128, 489 (1948)
18. W. Geilmann, H. Bode, Z.anorg.Ch. 130, 323 (1950)
19. C.G. Van Arkel, Reine Metalle (1939)
20. W. Noddack, J. Tacke, O. Berg, Naturwiss. 13, 567 (1925)
21. J. & W. Noddack, Z.anorg.Ch. 215, 129 (1933)
22. W. Geilmann, F.W. Wrigge, Z.anorg.Ch. 222, 56 (1935)
23. G.E.F. Lundell, H.B. Knowles, Bur.Stand.J.Res. 18, 629 (1937)
24. R.C. Young, U.W. Irvine, J.A.C.S. 59, 2648 (1937)
25. O. & F. Tomicek, Chem. Lisky 35, 1 (1941)
26. G. Kortüm, Elektrochemie (1948)
27. J.M. Kolthoff, J.J. Lingane, Polargraphy 2, 472 (1952)
28. C.L. Rulfs, P.J. Elving, J.A.C.S. 73, 3284 (1951)
29. R. Geyer, Z.anorg.Ch. 263, 47 (1950)
30. E.K. Maun, N. Davidson, J.A.C.S. 72, 2254, 3509 (1950)
31. W. Geilmann, F.W. Wrigge, Z.anorg.Ch. 214, 239 (1933)
32. W.Manchot, J. Düsing, Z.anorg.Ch. 212, 21 (1933)
33. W.Manchot, J. Düsing, A. 509, 228 (1934)
34. E. Turkiewicz, Roczniki Chem. 12, 589 (1932)
35. H. Hölemann, Z.anorg.Ch. 220, 33 (1934) und 217, 105 (1934)
36. L. Pauling, Chemical Bond (1948)
37. W. Klemm, G. Frischmuth, Z.anorg.Ch. 230, 215 (1937)
38. J. Jellineck, Wellenmechanik (1952)
39. G.T. Morgan, G.R. Davies, J.Chem.Soc.(London) 1858 (1938)
40. H. Hölemann, Z.anorg.Ch. 235, 1 (1937)
41. J.G.F. Druce, Rec.trav.chim. 54, 334 (1935)
42. S. Tribalat, C.r. 222, 1388 (1946)
43. H. Schmid, Z.anorg.Ch. 212, 187 (1933)
44. B. Jezowska, Cz. Jodko, Roczniki Chem. 19, 187 (1939)
45. H. Hieber, R. Schuh, H. Fuchs, Z.anorg.Ch. 248, 243 (1941)
46. E. Aynsley, R. Peacock, P.L. Robinson, J.Chem.Soc.(London) 1622 (1950)
47. H.E. Bent, H. Swift, J.A.C.S. 58, 2216 (1936)
48. L. Pauling, Chem. and Eng. News 25, 2970 (1947)
50. W.D. Treadwell, N. Nieriker, Helv.chim.acta 24, 1069 (1941)

51. H. Guyer, Diss. ETH (1946)
52. R. Weiner, S. Schmitt, Z.Elektrochem. 46, 249 (1946)
53. C. Zenghelis, C. Stathis, C.r.Acad.Sci. 209, 797 (1939)
54. G. Brauer, Präparative anorganische Chemie (1954)
55. F.P. Treadwell, Analytische Chemie 1, 405 (1946)
56. H. Rupe, F. Becherer, Helv.chim.acta 6, 674, 880 (1923)
57. F.J. Welcher, Organic Analytical Reagents, 3, 216 (1947)
58. W.F. Meggers, J. Franklin Inst. 211, 373 (1931)
59. A. v.Kiss, Z.anorg.Ch. 246, 28 (1941)
60. R. Tsuchida, Bull.Chem.Soc.Japan 13, 436 (1938)
61. H. Hartmann, Chemische Bindung (1954)
62. C.A. Coulson, Valence (1953)

LEBENSLAUF

Am 11. November 1929 wurde ich, Jürg Meier, in Zürich als Bürger von Zürich geboren. Hier besuchte ich die Primarschule und das Kantonale Gymnasium. Im Herbst 1948 erhielt ich das Maturitätszeugnis. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Abteilung für Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, die mir im Jahre 1952 das Diplom als Ingenieur-Chemiker erteilte. Im Herbst desselben Jahres begann ich am anorganisch-analytischen Institut die vorliegende Arbeit, die ich neben meiner Tätigkeit als Unterrichts-, zuletzt als Forschungsassistent von Herrn Professor Dr. W.D. Treadwell ausführte.

Februar 1955.