

## Rheniumtrichlorid

by Biltz, W.; Wrigge, Fr. W.

in: Nachrichten von der Gesellschaft der  
Wissenschaften zu Göttingen,  
Mathematisch-Physikalische Kl...  
Göttingen; 1895, 1933

### Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright.

Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept there Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact:

Niedersaechsische Staats- und Universitaetsbibliothek

Digitalisierungszentrum

37070 Goettingen

Germany

Email: [gdz@www.sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@www.sub.uni-goettingen.de)

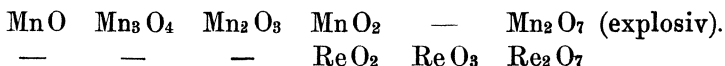
## Rheniumtrichlorid.

Von

**Wilhelm Geilmann, Friedr. Wilhelm Wrigge und Wilhelm Biltz.**

Vorgelegt in der Sitzung am 16. Dezember 1932.

Das Bestehen folgender Oxyde der beiden homologen Elemente Mangan und Rhenium ist einwandfrei erwiesen:



Es entspricht einer allgemeinen Regel, nach der von den homologen Elementen der Hauptgruppen die schwereren durch die Beständigkeit höherer, die leichteren durch die Beständigkeit niederer Verbindungen ausgezeichnet sind, daß auch hier beim Rhenium die sauerstoffreicheren Oxyde vorwalten, während beim Mangan beständige Oxyde dieser Art fehlen, dafür aber eine ganze Reihe niederer Oxyde bekannt ist. Oxyde, die sich von einer niedrigeren Wertigkeit des Rheniums als 4 ableiten, sind bisher noch nicht mit Sicherheit erhalten worden; beim thermischen Abbaue von  $ReO_2$  entsteht, wie Versuche im hannoverschen Laboratorium (G. CORNEHL und G. A. LEHRER) ergaben, im Gegensatze zum Verhalten des Mangandioxyds unter Abspaltung gasförmigen Rheniumheptoxyds metallisches Rhenium. Rheniumdisulfid wird<sup>1)</sup> durch thermische Abspaltung von Schwefel ebenfalls ohne jede Zwischenstufe bis zum Metall abgebaut. Es erhebt sich die Frage, ob Verbindungen niedrigerwertigen Rheniums in der Reihe der Halogenide existieren.

Beim Chlorieren von Rheniummetall entsteht als Hauptprodukt ein in braunen, bromfarbigen Dämpfen destillierendes, tiefdunkles, kristallines Präparat, das nach Angaben von BRISCOE, ROBINSON und STODDART<sup>2)</sup> Rheniumtetrachlorid ist. Durch thermische Aufspaltung solcher Primärprodukte gelangt man, wie sich nunmehr herausstellte,

1) R. JUZA, W. BILTZ, Zeitschr. Elektrochem. **37** 498 (1931).

2) H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON, E. M. STODDART, Journ. Chem. Soc., London **1931** II 2163; vgl. auch über ein Rheniumoxychlorid ebenda **1932** I, 1104.

zu reinem Rheniumtrichlorid, einem durch seine verhältnismäßig sehr große Beständigkeit und eine gewisse Vielseitigkeit seiner Reaktionen ausgezeichneten Präparat. Damit wurde ein erster Repräsentant unter den Verbindungen dreiwertigen Rheniums erhalten, wie das auf direktem Wege in der Reihe der Oxyde nicht möglich gewesen war. Die erwähnte Valenzregel erfährt damit keine Einschränkung, sondern vielmehr eine Bestätigung: denn unter den Chloriden des Mangans ist die beherrschende Verbindung das Dichlorid, während Tri- und Tetrachlorid ohne stabilisierende Zusatzstoffe kaum faßbar sind.

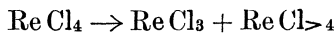
Zur Darstellung von Rheniumtrichlorid bereitete man durch Erhitzen von einigen Gramm Rhenium in einem Chlorstrome zunächst ein Rohsublimat, das in der ersten Kugel eines mit sieben anderen Kugeln versehenen Hartglasrohres aufgefangen wurde. Erhitzt man das Sublimat im Chlorstrome, so schmilzt es und destilliert anscheinend ohne tiefgreifendere Veränderung. Ersetzt man aber das Chlor durch ein indifferentes Gas (Sauerstoff- und Wasser-freier Stickstoff von Atmosphärendruck) — dies ist das Entscheidende für die Trichloridgewinnung — und sublimiert nun, so verliert ein Teil des höheren Chlorides (nach BRISCOE des Tetrachlorides) Chlor und es hinterbleibt ein schwerer flüchtiger Anteil<sup>3)</sup>, das Trichlorid. Das verflüchtigte Chlorid kann bei mehrfacher Wiederholung des Vorganges schließlich sehr weitgehend in schwerflüchtiges Trichlorid und sehr leicht flüchtige, höhere Chloride, die sich als Vorlauf in der letzten, besonders gekühlten Vorlage anreichern, disproportioniert werden. Die Trichlorid-Anteile in den ersten sieben Kugeln des Gerätes sind bereits ziemlich rein, wenn man dafür gesorgt hat, daß das Erhitzen jedesmal bis zur Verflüchtigung des Tetrachlorid-Anteiles, aber nicht länger fortgesetzt wurde. Das läßt sich leicht beurteilen; denn das Tetrachlorid-Präparat schmilzt vor der Verflüchtigung und liefert braune Dämpfe; Trichlorid schmilzt nicht, beginnt erst bei wesentlich höherer Temperatur zu sublimieren und bildet einen Dampf von rein grüner Farbe.

Zum Umsublimieren wurden die Trichlorid-Anteile aus sämtlichen Kugeln vereinigt, was sich unschwer bewerkstelligen läßt; denn sie sind, wenn man nicht unnötig hoch erhitzt hatte, pulvrig

3) Solche Beobachtungen haben bereits O. HÖNIGSCHMID und R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 191, 310 [1930], anlässlich der Atomgewichtsbestimmung des Rheniums gemacht; aber der Rückstand wurde nicht analysiert; die Chloride zeigten sich für den vorliegenden Zweck der Atomgewichtsbestimmung wenig geeignet.

und Rheniumtrichlorid verändert sich, an die Luft gebracht, zunächst garnicht. Zum Umsublimieren bediente man sich eines auf 2 bis 3 mm evakuierten, elektrisch geheizten Hartglasgerätes. Die geeignete Sublimationstemperatur liegt bei diesem Drucke zwischen 500 und 550°. Gas entwickelt sich dabei nicht nennenswert; der Druck im Apparate änderte sich nur wenig. Das in der kalten Zone des Sublimationsrohres verdichtete schwarzrote, kristalline Präparat löst sich leicht von der Glaswandung: es ist reines Trichlorid.

Von Nebenprodukten verblieb bei der Herstellung des Rohpräparates als nicht flüchtiger Rest des zur Chlorierung benutzten Metalles ein gewisser Rückstand an hellgelbem Salz, offenbar  $K_2ReCl_6$ , dessen Entstehung an dieser Stelle auf einen Alkaligehalt des verwendeten Rheniummetalles hinweist. Unter den flüchtigen höheren Chloriden fällt ein in hellbraunen Nadeln kristallisierendes Produkt auf, das sehr leicht schmilzt und in gelbgrünen Dämpfen sublimiert. Derselbe Stoff tritt auch in sehr geringer Menge neben etwas Tetrachlorid beim Umsublimieren des Trichlorides in Erscheinung; er reagiert dabei mit dem Quecksilber des Manometers und ist im Gegensatze zum Trichlorid, aber in Übereinstimmung mit dem Tetrachlorid sehr feuchtigkeitsempfindlich. Überhitzte man das Roh-Trichlorid beim schnellen Umsublimieren unter Verwendung einer freien Flamme, so hinterblieb im Sublimationsrohre ein metallischer Spiegel, der sich röntgenographisch als Rheniummetall erwies. Andererseits macht sich diese Zersetzung aber auch bei einer sehr langsamen Sublimation bei etwa 400° bemerkbar. Wünscht man durch langsames Sublimieren besonders gut ausgebildete Kristalle zu erhalten, so ist also eine mittlere Temperatur von 450—500° anzuraten. Die Entstehung von Trichlorid und seine weitere, praktisch übrigens sehr leicht zu vermeidende Zersetzung kann nach folgendem Schema formuliert werden:



Chloride mit einem geringeren Chlorgehalte als im  $ReCl_3$  sind uns bisher nicht entgegengetreten.

Zur Analyse des Rheniumtrichlorides wurde das Rhenium auf vier verschiedenen Wegen bestimmt, nämlich durch Oxydation des Stoffes auf nassem und trockenem Wege, durch unmittelbare Fällung des erhaltenen Perrhenates mit Nitron, durch Fällung des Rheniums als Sulfid und nachträgliche Überführung in das Nitronperrhenat und maßanalytisch nach einem noch nicht ver-

öffentlichten Verfahren von GEILMANN und HURD (vgl. Tabelle). Sämtliche Wege führten zu dem gleichen Ergebnis; auch das noch nicht umsublimierte Rohpräparat (vgl. Ziffer I b der Tabelle) erwies sich schon als recht rein. Einige Schwierigkeiten bot zunächst die Bestimmung des Chlors<sup>4</sup>); es hängt dies sicherlich mit der weiterhin zu beschreibenden besonderen Fähigkeit des Rheniums zusammen, elektrolytisch nicht oder nur wenig dissoziierende, komplexe Verbindungen mit Chlor zu bilden. Auf den in der Tabelle unter Ziffer I und II genannten Wegen gelangte man zu Lösungen, mit denen maßanalytisch und gewichtsanalytisch schwankende und zu hohe Chlorwerte erhalten wurden; bisweilen erwies schon eine Verfärbung des Niederschlages nach gelb oder rot, daß es sich nicht um reines Chlorsilber handeln konnte. Auch Versuche, bei denen das Rhenium aus der Aufschlußlösung mit Zink entfernt werden sollte, versagten. Zum Ziele gelangte man aber in sehr einfacher Weise, als man die mit Ferrisulfat erhaltenen, austitrierten Lösungen auf Chlorsilber verarbeitete; die Bestimmung von Rhenium und Chlor geschah dann in ein und derselben Einwage. Zur Kontrolle brachte man durch Erhitzen in einem Hartglasrohre ein Gemisch von 0,1114 g Rheniumtrichlorid mit Ätzkalk zur Reaktion, wobei die reagierende Masse auf einer Unterlage von Kalk lag und von einer Kalkschicht bedeckt war. Die Aufschlußmasse wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst — hierbei bleibt etwas Rheniummetall zurück —<sup>5</sup>), und die Lösung mit Silbernitrat gefällt: Gef. 0,1642 g AgCl, d. h. 36,46 % Cl.

Rheniumtrichlorid bildet schwarzrote, flächenreiche Kristalle von hexagonalem Habitus und starkem Glanz; die röntgenographische Untersuchung (K. MEISEL) hat bisher erwiesen, daß ein Gitter von hexagonaler, und zwar wahrscheinlich trigonaler Symmetrie vorliegt. Der Stoff ist schwach diamagnetisch. Die magnetische Suszeptibilität pro Gramm bei 20° ergab sich zu  $-0,13 \cdot 10^{-6}$  unabhängig von der Feldstärke (W. KLEMM). Beim Zerreiben erhält man Rheniumtrichlorid als hellrotes Pulver von bemerkenswerter Widerstandsfähigkeit gegenüber der Zimmerluft; Reste des Pulvers blieben in der Reibschale stundenlang unverändert.

Rheniumtrichlorid ist kein echtes Salz; sein Verhalten gegenüber Lösungsmitteln und Reagentien deutet vielmehr darauf hin, daß es aus Molekülen besteht, die nicht oder nur zu

4) Vgl. dazu die von HÖNIGSCHMID u. SACHTLEBEN (a. a. O. S. 580 der vorliegenden Abhandlung Anm. 3) geschilderten Mißerfolge.

5) Entsprechend war Kalziumperhenat entstanden; der Kalk in der Umgebung des Rheniums war nach gelb verfärbt.

Tabelle.  
Analyse von Rheniumtrichlorid.

Einwage in g	Auswage Nitron- perrhenat g	Gef. % Re	Bemerkungen
Ia 0,1502	0,2890	63,61	Oxydation mit NaOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Ver- kochen des H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Überschusses; An- säuern; Fälln mit Nitron.
0,2122	0,4080	63,57	
Ib <sup>6)</sup> 0,1390	0,2681	63,77	
0,1208	0,2314	63,33	
0,1982	0,3809	63,54	
II 0,2122	0,4080	63,57	Aufschluß-Schmelze mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 : 1; Weiterbehandlung wie bei I.
III 0,1214	0,2346	63,89	Lösen wie bei I; Fälln von Re <sub>2</sub> S <sub>7</sub> mit H <sub>2</sub> S; Überführen des Sulfids in Nitron- perrhenat.

Einwage in g	ccm n/40 KMnO <sub>4</sub>	Auswage g AgCl	Gef. % Re	Gef. % Cl	Bemerkungen
IV 0,0952	51,85	—	63,42	—	Lösen in schwefelsaurer
0,1032	56,32	—	63,55	—	Ferrisulfat-Lösung.
0,1274	69,77	—	63,77	—	Das durch Reduktion ent-
0,0940	51,17	0,1376	63,40	36,23	standene Ferrosulfat mit
0,0856	46,61	0,1262	63,41	36,47	Permanganat titriert (un-
0,0400	21,97	0,0582	64,0	36,0	veröffentlichtes Verfahren
0,0236	12,90	0,0350	63,7	36,7	nach GEILMANN u. HURD).
0,1254	68,36	0,1842	63,48	36,34	Schematische Reaktions-
					gleichung Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4O = Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; 1 ccm n/10 KMnO <sub>4</sub> → 4,658 mg Re. Aus der austitrierten Lösung wird nach Zusatz von etwas Sal- petersäure das Chlor mit AgNO <sub>3</sub> gefällt.

Gesamtmittel: gef. 63,60 Re %      ber. für ReCl<sub>3</sub> 63,66 % Re.  
gef. 36,37<sup>7)</sup> Cl %      ber. für ReCl<sub>3</sub> 36,34 % Cl.

einem geringen Teile in freie Ionen zerfallen sind. Entscheidend für diese Aussage ist die im Vergleiche mit den höheren Chloriden erstaunliche Indifferenz der wässrigen Lösung. Es gelingt leicht bei Zimmertemperatur eine klare, tiefdunkelrote Lösung mit einem Gehalte von etwa 0,5 % ReCl<sub>3</sub> herzustellen, die

6) Nicht umsublimiertes Präparat.

7) Einschließlich der Kontrollbestimmung in dem Aufschluß mit Kalk.

stundenlang unverändert bleibt, bis sich eine Hydrolyse durch Trübung und Abscheidung eines schwarzen Oxydhydrates bemerkbar macht. Durch Zusatz von Salzsäure können die wässrigen Lösungen für lange Zeit haltbar gemacht werden. Eine rein wässrige frische Lösung von Rheniumtrichlorid reagiert mit Silbernitrat zunächst nicht; erst bei längerem Erwärmen der mit Salpetersäure versetzten Mischung tritt langsam eine Fällung von Chlorsilber ein. Wässrige Lösungen von Rheniumtrichlorid enthalten also keine Chlorionen. Die physikalische Untersuchung wird zu entscheiden haben, welche Molekülarten etwa polymerer oder autokomplexer Natur vorliegen. Beim Eindunsten der wässrigen Lösung auf einem Objektträger entstanden hellrote Kristallaggregate im allgemeinen ohne besonders charakteristische Formen; ein Umkristallisieren des Stoffes in etwas größerem Maßstabe ist von einer hier nicht mehr völlig auszuschließenden Hydrolyse begleitet. Die Farbintensität der wässrigen Lösung ist sehr stark; Lösungen, wie man sie im Handversuche erhält, sind fast undurchsichtig, tiefdunkelrot. Eine Lösung von  $10 \gamma$   $\text{ReCl}_3$  pro 1 ccm erscheint in 10 cm Schichtdicke noch deutlich rot; eine solche mit  $2,5 \gamma$  noch eben erkennbar rot. Von dem Färbevermögen des Permanganates wird allerdings das des Rheniumtrichlorides noch um das Zehnfache übertroffen.

Unter den nichtwässrigen Lösungsmitteln wirken Benzol und Petroleum anscheinend nicht ein; Äther löst nur wenig (Unterschied gegenüber dem Rheniumrhodanid); Alkohol verhält sich ähnlich wie Wasser; Aceton nimmt, wenn auch langsam, nicht unbeträchtliche Mengen an Trichlorid auf; das Gelöste wird beim Verdunsten des Lösungsmittels als ein am Glase haftender Film abgeschieden.

Kennzeichnend für die Stabilität des Trichlorides ist auch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Selbst aus stark saueren Lösungen, wie man sie zur quantitativen Fällung von Per-rhenatlösungen mit  $\text{H}_2\text{S}$  verwendet, fällt das Rhenium unvollständig; die Lösung, obwohl sie völlig klar und farblos geworden war, enthielt nach 2 Stunden Einleitens noch mehrere Prozente der angewandten Rheniummenge. Mit Schwefelammonium entsteht ein Sulfid in kolloidaler Form; mit Natriumthiosulfat tritt in neutraler Lösung nur eine Verfärbung auf; beim Ansäuern erhält man ein schwarzes Sulfid. Charakteristisch sind einige Farbreaktionen der Trichloridlösung; wässrige Ammoniaklösung erzeugt, in geringer Menge zugesetzt, einen violettroten Niederschlag, der sich in einem Überschuß des Fällungsmittels zu einer blauen

Flüssigkeit löst. Rheniumtrichlorid bildet also zweifellos Ammoniakate. Bei der Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf wasserfreies Trichlorid bei  $-78^{\circ}$  wird ebenfalls Ammoniak addiert. Rhodanammonium verändert die Farbe der wässrigen Trichlorid-Lösung nach gelbrot; es entsteht dabei offenbar ein ähnlicher Stoff, wie er beim Behandeln von Perrhenatlösungen mit Rhodanammonium und Zinnchlorür gebildet wird<sup>8)</sup>. Durch mehrmaliges Ausäthern kann die färbende Substanz der wässrigen Lösung völlig entzogen werden; die ersten Anteile des Äthers färben sich dabei tiefbraunrot, beinahe schwarz. Kaliumferricyanid-Lösung verändert die Rheniumtrichloridlösung nicht besonders nennenswert. Wohl aber erzeugt Kaliumferrocyanid-Lösung eine blaue Verbindung von großem Färbevermögen. Die Analogie mit dem dreiwertigen Eisen ist augenscheinlich. Indessen konnten wir mit dem Rheniumpräparat einen Niederschlag ähnlich dem Berliner Blau nicht erhalten; auch wird die Blaufärbung der Rhenium-Lösung schon durch einen geringen Säurezusatz nach violettrot verändert. Das Färbevermögen der blauen Rheniumverbindung ist etwa doppelt so groß wie das des Trichlorids allein. Kennzeichnend ist, daß die Blaufärbung beim Vermischen der Reagentien keineswegs augenblicklich voll einsetzt, sondern allmählich; freie Rhenionen ( $\text{Re}^{3+}$ ) liegen — so scheint es auch hiernach wieder — in der Trichlorid-Lösung ebenso wenig vor, wie freie Chlorionen.

Oxydation und Reduktion von  $\text{ReCl}_3$ -Lösungen. Wasserstoffsperoxyd wirkt im neutralen oder saueren Medium auch beim Kochen nur sehr langsam ein; auch Salpetersäure wirkt erst in der Wärme; ein Bromid-Bromat-Gemisch wirkt nur schwach; selbst durch Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salzsäure wird die Trichlorid-Lösung nur langsam oxydiert und entfärbt. Um so bemerkenswerter ist das Oxydationsvermögen von Salzen höherwertiger Metalle: Ferrisulfat führt das Trichlorid in saurer Lösung quantitativ in Perrheniumsäure über (vgl. Tabelle); ähnlich wirkt Cerisulfat. Auch Mercurichlorid-Lösung wird in der Wärme reduziert. In alkalischer Lösung verläuft die Oxydation mit Superoxyd glatt. Auch Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung vermögen Rheniumtrichlorid zu oxydieren. Von Reduktionsmitteln blieb Zinnchlorür ohne nennenswerte Wirkung; an metallischem Zink schied sich aus saurer Lösung ein schwarzer, noch chlorhaltiger Beschlag ab.

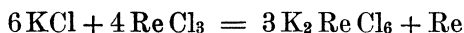
8) W. GEILMANN, FR. W. WRIGGE und FR. WEIBKE, Zeitschr. anorg. allg. Chem. 208, 217 (1932).



Zahlreiche andere organische und anorganische Reagentien, wie KCN, NaHPO<sub>4</sub>, KJ, KJ<sub>3</sub>, Tannin, Oxalsäure, Kupferron, 8-Ochychinolin, Natriumsalizylat und Nitron führten zu keinen oder zu keinen besonders bemerkenswerten Erscheinungen.

Unter den Doppelsalzen, die sich etwa zu mikrochemischen Reaktionen mit ReCl<sub>3</sub> eignen, ist besonders das mit Rubidiumchlorid zu nennen. Bringt man in eine Rheniumtrichlorid-Lösung etwas festes Rubidiumchlorid, so bildet sich alsbald ein orange-rotes bis tiefrotes, schwer lösliches Doppelsalz, dessen Wachstumsformen: Prismen, sechsseitige Täfelchen und Sternchen leicht erkannt werden können. Cäsiumchlorid gibt ein ähnliches Doppelsalz; das Doppelsalz mit Kaliumchlorid ist offenbar zu leicht löslich, als daß es hier in Frage käme.

Wie oben erwähnt, kann man beim schnellen Erhitzen von Rheniumtrichlorid im Sublimationsversuche eine teilweise Aufspaltung in metallisches Rhenium und in höheres, flüchtiges Chlorid beobachten. Diese Disproportionierung wird erleichtert durch Gegenwart eines Akzeptors für ReCl<sub>3</sub>, nämlich von Kaliumchlorid. Etwa 0,5 g ReCl<sub>3</sub> wurden mit der nach der Reaktionsgleichung:



äquivalenten Menge KCl in einem evakuierten Hartglasrohre erhitzt, wobei die Temperatur im Laufe einer Stunde auf 600° gesteigert wurde. Beim Behandeln des schwarzgrünen Reaktionsproduktes blieb ein schwarzes Pulver zurück, das sich röntgenographisch als Rhenium erwies. Die Lösung hinterließ beim Eindunsten hellgelbe bis ganz schwach grünlich-gelbe, oktaedrische Kristalle, deren Lösung die bekannten Reaktionen von Kaliumrheniumhexachlorid zeigte.

Unter den vielen Anregungen, die von dem vorliegenden Präparate ausgehen, werden wahrscheinlich besonders zwei für die Systematik bedeutungsvoll: Die erste Frage ist, welcher Verbindung des Schwisterelementes Molybdän sich das Rheniumtrichlorid zuordnet. Wahrscheinlich ist das ReCl<sub>3</sub> dem trimeren MoCl<sub>3</sub> vergleichbar; auch dieses entsteht durch Disproportionierung des nächst höheren Chlorides, es ist von je her durch seine Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien, auch gegen Wasser, worin es sich nicht löst, aufgefallen; es löst sich aber in Alkohol und diese Lösung leitet den Strom nur schlecht. Es bildet, wie ReCl<sub>3</sub>, mit HCl eine Verbindung. Atomphysikalisch ist die Ähnlichkeit von ReCl<sub>3</sub> und MoCl<sub>3</sub> verständlich.

Eine zweite Frage ist, ob das Rheniumtrichlorid einen Weg zur Darstellung eines Rheniums sesquioxides eröffnet. Durch Abbau von  $\text{ReO}_2$  war, wie einleitend erwähnt wurde, ein solches Oxyd nicht darzustellen; als Gleichgewichtsverbindung wird man es somit schwerlich erhalten. Wohl aber deutet eine Umsetzungsreaktion von  $\text{ReCl}_3$  darauf hin, daß ein solches Oxyd zum mindesten als Hydrat existiert: Wenn man  $\text{ReCl}_3$ -Lösungen mit einem Überschuß an Natriumhydroxyd behandelt, so fällt ein schwarzer Niederschlag, der unter Anwendung der Zentrifuge leicht chlorfrei gewaschen werden kann. Nach der maßanalytischen Bestimmung des Oxydationsgrades und der gewichtsanalytischen Bestimmung des Rheniumgehaltes liegt hier ein Präparat mit dem Rhenium/Sauerstoff-Verhältnisse etwa 2:3 vor. Es könnte ein Gemisch von  $\text{ReO}_2$  und Metall sein. Aber die Tatsache, daß das Präparat sich mit Ferrisulfat schwerer umsetzt, als frisch gefälltes  $\text{ReO}_2$ , aber leichter als Rheniummetall und besonders der Umstand, daß es mit konzentrierter Salzsäure eine rote Lösung gibt, deren Aussehen sich von dem einer vergleichbaren Lösung des Trichlorids nicht unterscheidet, sprechen dafür, daß das Präparat tatsächlich Sesquioxyd enthält.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorgan. Chemie.  
Göttingen, Universität.