

Wegen Erreichung der Altersgrenze im Sommer 1926 legte Reisenegger seine Lehrtätigkeit an der Technischen Hochschule nieder. In Anbetracht seiner Verdienste, die er sich als Hochschullehrer erworben hatte, ernannte ihn die Hochschule auf Antrag der Fakultät für Stoffwirtschaft zu ihrem Ehrenbürger.

Leider war es Reisenegger nicht vergönnt, in seinem schönen Tuskulum, das er sich in seiner Geburtsstadt Weilheim errichtet hatte, nach einem beweg-

ten und an Erfolgen so reichen Leben einen längeren ruhigen und von Zufriedenheit durchdrungenen Lebensabend zu verleben. Ein schweres Herzleiden hatte dem zeitlebens gesunden Mann in verhältnismäßig kurzer Zeit das Ziel gesetzt. Er starb, tief betrauert von seiner Familie, seinen Freunden, Kollegen und allen, die jemals den Vorzug hatten, mit ihm in Berührung zu kommen.

H. Laubmann. [A. 31.]

Zur Kenntnis des Rheniums.

Von Dr. IDA NODDACK und Reg.-Rat Dr. WALTER NODDACK, Physikalisch-technische Reichsanstalt, Berlin.

(Eingeg. 7. Februar 1931.)

Inhalt: 1. Chemische Eigenschaften. — 2. Analytisches Verhalten und qualitativer Nachweis. — 3. Quantitative Bestimmung. — 4. Herstellung von Perrheniumsäure und Rheniumheptasulfid. — 5. Regeneration des Rheniums aus Rückständen.

Im vergangenen Jahre ist das Rhenium von einem außerordentlich schwer greifbaren Element zu einem technischen Produkt geworden, das für Untersuchungen in nahezu beliebiger Menge zur Verfügung steht¹⁾. Da man zur Zeit an vielen Stellen die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Rheniums studiert und nach Möglichkeiten zu seiner praktischen Verwendung fahndet, dürfte es an der Zeit sein, das zusammenzufasseu, was wir bisher über seine chemischen Eigenschaften, seinen analytischen Nachweis und seine quantitative Bestimmung wissen²⁾). Von allgemeinem Interesse wird es auch sein, mitzuteilen, auf welchem Wege man von den käuflichen Rheniumpräparaten zu Ausgangsprodukten für neue Verbindungen gelangt und wie man das Rhenium aus Verarbeitungsrückständen regeneriert.

1. Chemische Eigenschaften.

Als Element der siebenten Gruppe des periodischen Systems kann das Rhenium sieben Valenzstufen betätigen, ähnlich wie das Mangan. Es unterscheidet sich vom Mangan durch die große Beständigkeit seiner siebenten Stufe und durch seine größere Verwandtschaft zum Schwefel.

Das Rheniumheptoxyd Re_2O_7 entsteht in wasserfreiem Zustande durch Verbrennen von Rheniumpulver in Sauerstoff oder an der Luft. Es besteht aus gelben Kristallen, die bei 220° schmelzen, schon unterhalb des Schmelzpunktes sublimieren und sich sehr leicht in Wasser lösen. Die wässrige Lösung reagiert sauer und enthält die ziemlich starke einbasische Perrheniumsäure HReO_4 . Die Salze dieser Säure, die Perrhenate, sind meist farblos, in Wasser leicht löslich und recht beständig; viele von ihnen lassen sich unzersetzt schmelzen. Zu den wenigen schwerer löslichen Perrhenaten gehören die des Silbers, Thalliums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums. In Tab. 1 haben wir die neuerdings bestimmten Löslichkeiten einiger dieser Salze wiedergegeben. Der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit ist recht groß.

Durch Zusatz von K-Ion kann man die Löslichkeit des KReO_4 stark herabsetzen, so sind z. B. in 12,5%iger Kalilauge nur noch 0,38 g KReO_4 im Liter bei 20° löslich.

Von den organischen Basen bildet das Nitron ein sehr schwer lösliches Perrhenat³⁾.

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf saure Perrhenatlösungen entsteht nach vorübergehender Gelb-

färbung ein schwarzer Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{Re}_2\text{S}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, also ein wasserhaltiges Rheniumheptasulfid. Der Niederschlag bildet sich um so schneller, je größer die H-Ionen-Konzentration der

Tabelle 1. Löslichkeit einiger Perrhenate.

Salz	Temp. in $^\circ\text{C}$	g Salz/l Lösung
KReO_4	19,1	9,8
KReO_4	21,5	10,7
KReO_4	28,2	17,2
KReO_4	89,5	94,6
TlReO_4	20,3	1,6
TlReO_4	21,5	1,7
TlReO_4	24,8	2,1
TlReO_4	42	5,8
TlReO_4	93	15,4
RbReO_4	19,2	10,5
RbReO_4	24,6	14,6
CsReO_4	19	7,8

Lösung ist. Dieses Sulfid löst sich nicht merklich in Laugen und Schwefelalkalien, auch nicht in starker Salz- oder Schwefelsäure. Durch Salpetersäure oder durch Wasserstoffsuperoxyd wird es zu Perrheniumsäure oxydiert.

In neutralen oder alkalischen Lösungen von Perrhenaten wird bei Gegenwart von löslichen Sulfiden der Sauerstoff des Perrhenats durch Schwefel substituiert⁴⁾. So entsteht in der neutralen Lösung von Kaliumperrhenat durch wenig Schwefelwasserstoff das Kaliummonosulfoperrhenat KReO_3S . Bekannt ist ferner das gelbe, schwerlösliche Thalliummonosulfoperrhenat TlReO_3S . Durch weitere Substitution entstehen dunkel gefärbte Körper, die wahrscheinlich höhere Substitutionsprodukte (z. B. KReS_4) darstellen. Alle Sulfoperrhenate werden beim Ansäuern ihrer Lösungen zersetzt und geben Niederschläge von Rheniumheptasulfid. Die Perrheniumsäure HReO_4 ist ein Analogon zur Permangansäure HMnO_4 und zur Perchlorsäure HClO_4 , vor denen sie sich durch ihre außerordentliche Stabilität auszeichnet. Bei der Substitution eines Sauerstoffatoms durch Schwefel ändert sie ihren Charakter völlig. Die Monosulfoperrheniumsäure HReO_3S ähnelt — ihren Reaktionen und der Löslichkeit ihrer Salze nach — mehr den Halogen- oder Rhodanwasserstoffsäuren.

Von der siebenten Valenzstufe des Rheniums ist auch ein Peroxyd der Formel Re_2O_8 bekannt. Es entsteht durch vorsichtiges Erwärmen von fein verteiltem Rheniumpulver mit Sauerstoff als schwerer weißer Nebel. Bei 150° wandelt es sich schnell in Re_2O_7 um.

¹⁾ Vgl. W. Feit, Ztschr. angew. Chem. 43, 459 [1930].

²⁾ Vgl. I. u. W. Noddack, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 181, 1 [1929].

³⁾ Geilmann u. Voigt, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 193, 311 [1930]. Geilmann u. Weibke, ebenda 195, 289 [1931].

⁴⁾ W. Feit, Ztschr. angew. Chem. 44, 65 [1931].

Durch Einwirkung von Chlorgas auf Rheniumpulver entsteht bei gelindem Erwärmen ein tiefgrünes, leicht flüchtiges Chlorid von der Formel ReCl_7 , das bei gewöhnlicher Temperatur grüne Kristalle bildet. Mit Wasser hydrolysiert dieses Chlorid, wobei ein Teil des Rheniums als Perrheniumsäure in Lösung geht, ein anderer Teil sich als schwarzer Niederschlag unbekannter Zusammensetzung abscheidet.

So stabil die siebente Valenzstufe des Rheniums ist, so unbeständig scheint seine sechste Stufe zu sein. Beim oxydierenden Schmelzen von Rheniummetall oder von Perrhenaten mit Alkalien entstehen Verbindungen, die die Schmelze in der Hitze rot, in der Kälte chromgelb färben. Aus solchen Schmelzen ließ sich ein schwer lösliches gelbes Salz von der Formel BaReO_4 isolieren, so daß diese Schmelzen wahrscheinlich das Rhenium in sechswertiger Form als Rhenat enthalten. Beim Austraumen der Alkalischmelze mit Wasser entfärbt sich die Lösung sofort unter Bildung von Perrhenat. — Beim Erhitzen von Rheniummetall mit Chlorgas auf 500° oder bei der thermischen Zersetzung von ReCl_7 entsteht ein braunes, ebenfalls flüchtiges Chlorid, das angenähert die Zusammensetzung ReCl_6 ergab. Dieses Chlorid hydrolysiert mit Wasser ebenfalls unter teilweiser Bildung von Perrheniumsäure und eines schwarzen Niederschlages. — Im ganzen genommen, scheint also die sechste Valenzstufe des Rheniums noch instabiler zu sein als die des Mangans.

Von der fünften Stufe sind noch keine Verbindungen bekannt.

Beträchtlich stabiler ist aber die vierte Stufe. Man gelangt zu ihr durch Reduktion der Perrhenate oder anderer Verbindungen des siebenwertigen Rheniums. So zerfällt das Rheniumheptoxyd Re_2O_7 bei langem Erhitzen im Vakuum in Dioxyd ReO_2 und Sauerstoff. Das Heptasulfid läßt sich durch Erhitzen im Stickstoffstrom in Rheniumdisulfid ReS_2 und Schwefel zerlegen.

Die Perrhenate sind in saurer oder alkalischer Lösung durch starke Reduktionsmittel zu Verbindungen des vierwertigen Rheniums reduzierbar. Kocht man die stark salzaure Lösung eines Perrhenats längere Zeit mit Zink oder Aluminium, so färbt sie sich nacheinander grün, blau und schwarz, und es fällt ein braunschwarzer Niederschlag aus, der im wesentlichen ReO_2 enthält. Bequemster gelangt man zum Dioxyd durch Reduktion der Perrhenate in stark alkalischer Lösung durch Hydrazin oder durch Einwirkung von Jodkaliumlösung auf stark salzaure Perrhenatlösungen (vgl. Abschn. 4).

Rheniumdioxyd ReO_2 stellt in trockenem Zustande ein dunkelbraunes Pulver dar. Es löst sich in konzentrierter Salzsäure mit braungrüner Farbe (ähnlich dem MnCl_4) zu ReCl_4 . Aus der Lösung wird durch Schwefelwasserstoff sofort ein schwarzes Sulfid (ReS_2) gefällt. Durch Laugen oder Ammoniak fällt ein schwarzer Niederschlag von Rheniumdioxydhydrat. Rhodankalium färbt die salzaure Lösung gelb, Ferrocyanikalium blutrot. Durch Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure oder Wasserstoffperoxyd, wird das vierwertige Rhenium leicht zu siebenwertigem oxydiert.

Niederwertiges Rhenium der dritten, zweiten und ersten Valenzstufe ist bisher nicht bekannt. Alle Reduktionsversuche, die mit Oxyden, Sulfiden und Chloriden unternommen wurden, führten von der 4. Stufe gleich zum Metall, so daß die niederen Valenzstufen des Rheniums wahrscheinlich eine geringe Stabilität besitzen.

2. Analytisches Verhalten und qualitativer Nachweis des Rheniums.

Der analytische Charakter dieses Elements ist wohl am besten durch das Verhalten seiner siebenten Valenzstufe gegen Basen, Säuren und Schwefelwasserstoff festgelegt. Mit Hilfe dieser Eigenschaften läßt sich Rhenium leicht von der Mehrzahl aller chemischen Elemente trennen, so daß es zur Zeit keine Schwierigkeit mehr bietet, selbst aus Mineralien, die nur 1 mg Rhenium in der Tonne (d. h. 10^{-9} Re) enthalten, dieses soweit anzureichern, daß man es sicher nachweisen kann.

Will man ein Produkt auf Rhenium untersuchen, so läßt man es — wenn möglich — zunächst die oxydierende Alkalischmelze (am besten mit $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$, da bei Verwendung von KOH und KNO_3 ein Teil des Rheniums als KReO_4 ausfallen könnte, wenn man die Lösung der Schmelze nicht genügend verdünnt) durchlaufen. Bei diesem Prozeß geht Rhenium quantitativ als gelbes Rhenat in die Schmelzlösung. Nach dem Auflösen der erkalteten Schmelze in Wasser und Filtration befindet sich das Rhenium als Perrhenat in der wässrigen Lösung zusammen mit allen vorhandenen Elementen, die lösliche Natriumsalze bilden. Die Lösung wird zur eventuellen Fällung von Ti, Nb, Ta, W, Sn und Pb mit Schwefelsäure stark angesäuert und kurze Zeit erhitzt, um die salpetrige Säure zu vertreiben. Dann wird filtriert und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach eintägigem Stehen wird das ausgefallene Sulfid abgenutscht; es enthält das gesamte Rhenium des Ausgangsmaterials, daneben können in ihm vor allem die Elemente V, Mo, W, Ru, Os, Ge, As, Se, Te enthalten sein. Ist die Menge der sulfidbildenden Elemente so klein, daß in einer Probe in einem Tag kein merklicher Sulfidniederschlag entsteht, so setzt man der Lösung vor der Sättigung mit Schwefelwasserstoff etwa 0,1 g Natriumimolybdat zu (von dessen Rheniumfreiheit man sich vorher überzeugen muß); das ausfallende MoS_3 reißt dann das vorhandene Rhenium mit.

Enthält der so erhaltene Sulfidniederschlag der dem Rhenium analytisch ähnlichen Elementen, den wir im folgenden das „Anreicherungsprodukt“ nennen wollen, noch zu wenig Rhenium, wie dies bei Verarbeitung von Mineralien und Erzen häufig der Fall ist, so muß eine weitere Trennung von den genannten Elementen angeschlossen werden, die hier nur kurz skizziert werden soll. Reduziert man das Anreicherungsprodukt durch starkes Erhitzen im Wasserstoffstrom, so geht die Hauptmenge der Elemente Ge, As, Se und Te flüchtig. Vom Osmium läßt sich Rhenium leicht durch Abdestillieren des Osmiumtetroxyds OsO_4 aus salpetersaurer Lösung befreien, vom Wolfram durch die Unlöslichkeit des Trioxys WO_3 in schwachen Säuren. Von Vanadin und Molybdän kann man Rhenium wegen der großen Flüchtigkeit seiner höchsten Oxyde leicht durch Erhitzen des in Wasserstoff reduzierten Gemisches im Wasserstoffstrom trennen⁵⁾.

Ist in dem Anreicherungsprodukt genügend Rhenium (mehr als 0,1%) vorhanden, so reduziert man es durch Erhitzen im Wasserstoffstrom und schließt das Reduktionsprodukt durch Schmelzen mit einem Gemisch von KOH und KNO_3 auf. Die klar filtrierte wässrige Lösung der Schmelze dampft man so weit ein, bis das bei Gegenwart von K-Ionen schwer lösliche Kaliumperrhenat auskristallisiert.

Für den direkten Nachweis des Rheniums in Gemischen und Verbindungen kommen

⁵⁾ I. u. W. Noddack, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 183, 353 [1929].

mehrere Methoden in Betracht. Am empfindlichsten ist die spektroskopische. Rheniumverbindungen erteilen der Bunsenflamme eine fahlgrüne Farbe, im Spektroskop lassen sich einige charakteristische Banden im Grün erkennen. Da aber Molybdän der Flamme eine ähnliche Färbung gibt, ist die Reaktion nur bei Abwesenheit von Molybdän anwendbar. Am sichersten ist der Nachweis mit dem Funken- oder Bogen-Spektrum. Wir verfahren dabei meist so, daß wir einen senkrechten Kohlebogen erzeugen und die untere Kohle mit einer zylindrischen Höhlung versehen, in die wir die zu untersuchende Substanz einzufüllen. Das Spektrum des Bogens wird mit einem Quarzspektrographen photographiert. Das Rheniumspektrum besitzt eine große Anzahl von Linien, von denen die drei bei 3465, 3461 und 3452 Å die stärksten und ausharrendsten sind^{a)}. Von ziemlicher Stärke ist auch eine Linie im Sichtbaren bei 4889 Å. Das Beharrungsvermögen der drei genannten Linien ist so groß, daß sie das Rhenium noch sicher in einer Konzentration von 10^{-5} , häufig auch noch weniger als 10^{-6} anzeigen. Es ist daher möglich, mit Hilfe dieser Linien das Rhenium in einigen Mineralien, z. B. im Molybdänglanz, direkt nachzuweisen. Benutzt man im Lichtbogen ein Präparat, das in der vorhin geschilderten Weise auf Rhenium angereichert wurde, und erscheinen die drei „letzten Linien“ nicht, so ist man sicher, daß das Präparat weniger als 0,001% Rhenium enthält, das Ausgangsmaterial der Anreicherung also entsprechend weniger.

seiner Empfindlichkeit im besten Falle bei 0,01% Rhenium. Er läßt sich leicht zu einer quantitativen Bestimmung ausarbeiten, indem man Vergleichspräparate von ähnlicher Bruttozusammensetzung und bekanntem Rheniumgehalt aufnimmt und die Schwärze der Röntgenlinien photometriert.

Wir kommen nun zum rein chemischen Nachweis. Das Rhenium besitzt bekanntlich zwei flüchtige Oxyde, die beim Erhitzen von Rheniummetall oder niederen Oxyden in Sauerstoff entstehen. Diese Oxyde bilden sich nicht nur beim Oxydieren reinen Rheniums und seiner Verbindungen, sondern auch bei der Oxydation von Schwermetallgemischen, die nur wenig Rhenium enthalten. Man muß nur darauf achten, daß das Gemisch keinen Überschuß an Basen enthält, die in der Hitze mit dem gebildeten Rheniumheptoxyd Per-rhenate bilden können. Man setzt in solchem Falle kleine Mengen nicht flüchtiger Säuren, z. B. Vanadinsäure, Phosphorsäure oder Kieselsäure, zur Abbindung der betreffenden Basen zu. Der Rheniumnachweis gestaltet sich dann folgendermaßen:

Das „Anreicherungsprodukt“, dessen Gewinnung vorhin beschrieben wurde, wird im Wasserstoffstrom ausgiebig geäugt. Von dem so erhaltenen Schwermetallgemisch werden etwa 10 g in ein Quarzschnäppchen gefüllt, dieses wird in ein 1 m langes Verbrennungsrohr aus Quarz oder schwer schmelzbarem Glas geschoben und ein Strom von getrocknetem Sauerstoff langsam durchgeleitet. Dann wird das Schnäppchen längere Zeit



Abb. 1.

In Abb. 1 haben wir einen Ausschnitt des Rhenium-Bogenspektrums wiedergegeben, der die letzten Linien enthält. Nr. 1 zeigt eine kräftige Aufnahme von reinem Rhenium auf Kohle; die grüne Linie bei 4889 Å und die drei letzten Linien bei etwa 3460 Å sind gekennzeichnet. Nr. 2 ist das Spektrum eines Molybdänglances mit einem Gehalt von $3 \cdot 10^{-6}$ Rhenium (= 0,0003%). In diesem Spektrum sind hauptsächlich Linien des Molybdäns und Eisens zu sehen; von den drei letzten Linien des Rheniums erscheint die langwelligste bei 3465 dicht neben einer starken Molybdänlinie, 3461 ist gut zu sehen, während 3452 durch eine Molybdänlinie verdeckt wird.

Sehr leicht läßt sich Rhenium mit dem Röntgenspektrographen nachweisen. Man benutzt hierzu vorteilhaft die stärkste Linie seiner L-Serie ReL_{u1} bei 1,4298 Å. Diese Linie liegt nahe bei der Zinklinie $ZnK_{u1} = 1,4320$ Å. Bei Apparaten mit kleiner Dispersion muß man weitere Linien zum Nachweis heranziehen. Bei Verwendung primärer Röntgenstrahlen benutzt man zum Rheniumnachweis am besten ein Präparat, das nur reduzierte Schwermetalle enthält (etwa das vorhin beschriebene Anreicherungsprodukt, das man noch im H₂-Strom reduziert hat). Bei Anwendung sekundärer Röntgenstrahlen ist die Zusammensetzung des aufzunehmenden Präparates gleichgültig. Der röntgenspektroskopische Nachweis des Rheniums hat die Grenze

auf 800 bis 1000° erhitzt, wobei darauf zu achten ist, daß man die Temperatur anfangs nur langsam steigert. Enthält das Gemisch Rhenium, so bildet sich zunächst ein schwerer weißer Nebel von Rheniumperoxyd Re_2O_8 , den man über Wasser auffangen kann. Bei weiterem Erhitzen entsteht stromabwärts vom Schnäppchen ein Ring eines leichtflüchtigen gelben Sublimats von Rheniumheptoxyd Re_2O_7 , das lange vor etwa entstehendem flüchtigem MoO_3 abwandert. Nach dem Erkalten schneidet man das Rohr stromabwärts von etwa sublimiertem MoO_3 ab, spült es mit destilliertem Wasser aus und dampft dieses Wasser auf dem Uhrglas (auf dem Wasserbad) bis auf ein Volumen von etwa 0,1 cm³ (1 Tropfen) ein. Zu diesem Tropfen, der das gesamte Rhenium enthalten muß, setzt man die gleiche Menge 50%iger reiner Kalilauge. Bei Gegenwart von Rhenium setzt sich in der Kälte nach kurzer Zeit ein fein kristallinischer weißer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop die charakteristischen Rauten des Kaliumperrhénats zeigt. Auf diese Weise läßt sich bei Verwendung von 10 g „Anreicherungsprodukt“ oder sonstigem Schwermetallgemisch häufig noch 0,01 mg Rhenium sicher nachweisen, d. h. 10^{-6} des reduzierten Gemisches. — Ein geringer Gehalt des Sublimats an Molybdän, Arsen oder Osmium stört die Reaktion nicht. Der Nachweis wird jedoch unempfindlicher, wenn das Ausgangspräparat zum großen Teil aus Metallen besteht, die flüchtige Oxyde bilden (As, Mo, Os), da dann die Rheniumoxyde Gelegenheit haben, sich in diese Oxyde zu verteilen.

^{a)} W. Meidinger, Ztschr. Physik, 1931 (im Druck); vgl. auch I. Noddack, Ztschr. Elektrochem. 34, 628 [1928].

3. Quantitative Bestimmung des Rheniums.

Zur gravimetrischen Bestimmung wird das Rhenium zunächst von allen anderen Elementen getrennt und dann in eine beständige, genau definierte Form übergeführt.

Für die Abtrennung von den meisten Elementen ist die in Abschnitt 2 geschilderte Herstellung des „Anreicherungsproduktes“, das dann das Rhenium als Heptasulfid enthält, der beste Weg. Für die Isolierung des Rheniums aus einem Gemisch ihm ähnlicher Elemente, wie sie das Anreicherungsprodukt enthält, benutzt man praktisch die Sublimation der höchsten flüchtigen Rheniumoxyde. Als genügend genau definierte Rheniumverbindungen für gravimetrische Bestimmungen eignen sich die Perrhenate des Kaliums, Thalliums, Silbers und Nitrons, ferner das metallische Rhenium.

Wir bringen nachfolgend als Beispiele von Rheniumbestimmungen einige Beleganalysen, bei denen wir die Substanzen so auswählten, daß sie dem Rhenium ähnliche Elemente und Rhenium selbst in sehr verschiedener Konzentration enthielten.

a) Analyse einer Legierung von Wolfram, Rhenium und Osmium.

Die Legierung wurde mit anderen hergestellt, um die Beeinflussung der Gitterart und der Gitterkonstanten bei gleichzeitiger Gegenwart der drei Elemente festzustellen. Sie sollte 60% Wolfram, 20% Rhenium und 20% Osmium enthalten. Die drei Ausgangsstoffe wurden in reinster Form verwandt und als feine Pulver in dem angegebenen Verhältnis gemischt. Aus dem Pulver wurden dann Stäbe gepreßt und diese im Vakuum bei hoher Temperatur elektrisch gesintert. Dabei zeigte sich, daß sich eine kleine Menge flüchtigen Oxyds bildete, das fast völlig aus Re_2O_7 bestand. Der Sauerstoff rührte wahrscheinlich von an dem Pulver adsorbiertem Luft her. Zwischen zwei Stäben wurde in einer Argonatmosphäre ein elektrischer Lichtbogen erzeugt und die Enden der Stäbe so geschmolzen. Die geschmolzenen Teile waren hellglänzende, sehr harte Stücke.

Zur Analyse wurden die Stücke im Mörser gepulvert. Von der gepulverten Substanz wurde 0,2971 g abgewogen und in einem Goldiegel mit 5 g eines Gemisches von NaOH und NaNO_3 (1 : 1) etwa eine halbe Stunde geschmolzen. Die Schmelze wurde in 50 cm^3 Wasser gelöst; die drei Metalle waren völlig in Lösung gegangen. Aus der Lösung wurde zuerst das Osmium isoliert. Die Lösung wurde in einen Destillierkolben gegossen, mit HNO_3 übersättigt, erhitzt und das abdestillierende Osmiumtetroxyd in einer mit Kalilauge beschickten, eisgekühlten Vorlage aufgefangen. Die hier erhaltenen rote Lösung wurde mit Schwefelammon versetzt, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Osmiumsulfid mit dem Schwefel wurde auf einem Quarziegel mit porösem Quarzfilter abfiltriert, gewaschen und im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert. Das Gewicht des Osmiummetalls war 0,0596 g.

Die im Destillierkolben verbliebene Flüssigkeit, die das Rhenium und das Wolfram enthielt, wurde unter Zusatz von Salzsäure in einer Schale auf dem Wasserbad eingedampft, danach mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak neutralisiert. Die neutrale Lösung wurde mit viel farblosem Schwefelammon versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Die mit Schwefel ausgeschiedenen Sulfide Re_2S_7 und WS_3 wurden auf einem Quarzfilter gesammelt.

Zur Abtrennung des Rheniums benutzten wir eine Apparatur, die in Abb. 2 wiedergegeben ist und sich allgemein zum Abdestillieren größerer Mengen von Re_2O_7 eignet.

A ist ein Destillierkolben aus Quarz oder Platin, in dessen Hals das Kühlrohr B mit der Kühlspirale C aus dem gleichen Material eingesetzt ist. Das untere Ende des Kühlrohres ragt in die Waschflasche D, die mit Wasser gefüllt ist. An diese Waschflasche schließen sich noch zwei oder drei weitere an (in der Abbildung fortgelassen), die mit etwa 0,5%iger Kali-

lauge beschickt sind. Durch die Apparatur wird während der Destillation mittels einer Wasserstrahlpumpe und eines Capillarrohres ein langsamer Strom staubfreier Luft gesaugt, der durch das Rohr E eintritt.

Die Sulfide von Rhenium und Wolfram wurden in den Destillierkolben A gebracht, mit Salpetersäure oxydiert und die überschüssige Salpetersäure nebst den gebildeten Stick-

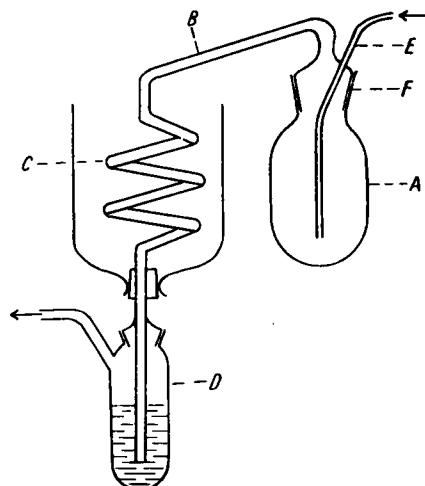


Abb. 2. Apparat zur Destillation von Rheniumheptoxyd.

oxyden durch Erwärmen auf dem Wasserbad aus dem offenen Kolben verjagt. Dann wurden etwa 5 cm^3 80%ige Schwefelsäure zum Kolbeninhalt zugefügt, der Helm F wurde geschlossen, der Luftstrom angestellt und der Kolben auf einer Heizplatte erhitzt. Die Schwefelsäure verdampft und nimmt das Rhenium als Heptoxyd mit in die Waschflaschen; der Luftstrom dient zur Oxydation von Re_2O_7 , das sich beim Lösen von Re_2O_7 in starker Schwefelsäure leicht bildet. Nach beendeter Destillation wurde der Inhalt aller Waschflaschen zusammengegossen, mit Schwefelammon versetzt und dann durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure das schwarze Rheniumheptasulfid gefällt. Dieses Sulfid wurde auf einem Quarzfilter gesammelt und durch starkes Erhitzen im Wasserstoffstrom zu metallischem Rhenium reduziert. Das Gewicht des reduzierten Rheniums betrug 0,0570 g.

Das im Destillierkolben verbliebene WO_3 wurde mit Wasser übergossen, mit wenig Salpetersäure, dann einigen Kubikzentimetern Kalilauge versetzt, worauf alle Wolframsäure sich als Kaliumwolframat löste. Die Lösung wurde in einen größeren Glaskolben gegossen, mit Salzsäure angesäuert und zum Zusammenballen des ausgeschiedenen Wolframtrioxys längere Zeit erhitzt. Letzteres wurde dann abfiltriert und im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert. Das Gewicht des Metalls betrug 0,1803 g.

Da die Elemente Rhenium und Osmium die Neigung haben, bei der Zersetzung ihrer Sulfide durch Wasserstoff die letzten Spuren von Schwefel nur schwer abzugeben, ist es nötig, bei genauen Analysen diesen Restschwefel zu berücksichtigen. Wir oxydierten zu diesem Zwecke die Metalle durch Schmelzen mit Natriumnitrat und füllten aus der Lösung der Schmelze das gebildete Sulfat als BaSO_4 . Es ergab sich, daß sowohl Rhenium wie Osmium kleine Mengen Schwefel zurückbehalten hatten.

In Tab. 2 sind die Resultate der Analyse der Wolfram-Rhenium-Osmium-Legierung zusammengestellt.

Tabelle 2. Analyse einer Legierung.

Metall	Gewicht des reduzierten Metalls in g	S-Gehalt in g	korrigiertes Gewicht des Metalls in g
Wolfram	0,1803	—	0,1803
Rhenium	0,0570	0,0002	0,0568
Osmium	0,0596	0,0001	0,0595
		0,2966 Summe	
		0,2971 Einwaage	
			0,0005 Verlust = 0,17%

Die Legierung enthielt also 60,79% W, 19,15% Re und 20,06% Os.

Wir haben die drei Metalle nach ihrer Isolierung röntgenspektroskopisch auf ihren Gehalt an den anderen Komponenten der Legierung geprüft und gefunden, daß jedes von ihnen nicht mehr als 0,02% (Grenze der röntgenspektroskopischen Empfindlichkeit) von den anderen enthielt.

b) Bestimmung des Rheniums in Rheniumverbindungen.

Bei der Herstellung neuer Rheniumverbindungen kommt man oft in die Lage, den Rheniumgehalt bestimmen zu müssen. In vielen Fällen kann man so verfahren, daß man die Verbindung in Lösung bringt und das Rhenium als Sulfid aus saurer Lösung fällt, es dann, wie unter a beschrieben, in Metall überführt und wägt. — Enthält die Rheniumverbindung aber ein nicht flüchtiges Schwermetall, so tut man besser, das Rhenium als Re_2O_7 zu sublimieren und es nach der Isolierung zu fällen. Statt als Sulfid kann die Fällung auch als Rheniumdioxyd ReO_2 erfolgen. Dies hat den Vorteil, daß ReO_2 schon bei geringer Erwärmung im Wasserstoffstrom elementares Rhenium hinterläßt, so daß die lästige Schwefelkorrektion bei genauen Analysen wegfällt.

Als Beispiel wollen wir die Analyse eines Perrhenats, und zwar die des Silberperrhenats AgReO_4 , wiedergeben.

Das Salz wurde aus reinster Perrheniumsäure und in Wasser suspendiertem Ag_2O hergestellt, wobei sich die erstere im Überschuß befand. Das gebildete schwerlösliche AgReO_4 wurde mehrfach aus heißem Wasser umkristallisiert und schließlich im Hochvakuum über Phosphorpentoxid mehrere Wochen getrocknet. Zur Analyse brachten wir 0,8088 g des Salzes in die in Abb. 2 wiedergegebene Apparatur und destillierten das Rheniumheptioxid mit starker Schwefelsäure ab. Den Inhalt der Waschflaschen gossen wir zusammen und dampften ihn auf etwa 20 cm³ ein. Dann fügten wir 100 cm³ 37%ige Salzsäure und eine Lösung von 2 g Jodkalium in 5 cm³ Wasser zu. Es entstand sofort eine starke Braunfärbung durch frei werdendes Jod⁷⁾. Das Jod nahmen wir nach Verdünnen der Lösung durch Zusatz von Natriumsulfatlösung auf und machten die gesamte Lösung dann mit Natronlauge schwach alkalisch. Dabei fiel schwarzes Rheniumdioxyd aus, das auf einem Quarzfilter gesammelt, gewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert wurde. Das Gewicht des Rheniummetalls betrug 0,4204 g. Der im Destillierkolben verbliebene Rückstand von Silbersulfat wog 0,3524 g. Der Rheniumgehalt des Silberperrhenats ergab sich also zu 51,97%.

In ähnlicher Weise kann man den Rheniumgehalt anderer Perrhenate bestimmen.

Wir haben uns mit der Analyse der Perrhenate besonders eingehend beschäftigt, da wir diese gut definierten Salze zu einer Neubestimmung des Atomgewichtes von Rhenium benutzen wollten. Eine derartige Präzisionsbestimmung ist im vorigen Jahre von Höning schmid und Sachtleben⁸⁾ durch Bestimmung des Silbers im Silberperrhenat ausgeführt worden und ergab für das Atomgewicht des Rheniums 186,31. Bei dieser Gelegenheit möchten wir auf eine kleine Unstimmigkeit hinweisen, die noch geklärt werden muß. Bei der vollständigen Analyse des Silberperrhenats fanden wir bei Anwendung aller Sorgfalt — wobei wir das Silber bei einigen Analysen als Ag_2SO_4 , bei anderen als AgBr bestimmten — das Verhältnis Ag : Re wie

⁷⁾ Man kann diese Methode natürlich zu einer titrimetrischen Bestimmung des Rheniums verwenden.

⁸⁾ Höning schmid u. Sachtleben, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 191, 309 [1930]; vgl. auch Ber. d. Dtsch. Atomgew.-Komm., Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 12 [1931].

1 : 1,72358. Hieraus folgt bei Annahme eines Silberatomgewichtes von 107,880 für das Rhenium ein Atomgewicht von 185,94. Der Hauptunterschied in der Arbeitsweise besteht wohl darin, daß Höning schmid und Sachtleben das Silberperrhenat zur Befreiung von Wasser schmelzen, während wir das scharf getrocknete Salz verwenden. Da alle Perrhenate beim Schmelzen eine geringe Zersetzung erleiden, die an einem Abdestillieren von Re_2O_7 und beim Silberperrhenat außerdem an geringer Braunfärbung durch kolloides Silber bemerkbar ist, setzen Höning schmid und Sachtleben dem Silberperrhenat vor dem Schmelzen etwas wässrige Perrheniumsäure zu, die sie beim Schmelzen austreiben. Nun lösen aber nach unseren Erfahrungen viele geschmolzene Salze ein wenig Re_2O_7 . Ein derartiger Gehalt des AgReO_4 an Re_2O_7 müßte aber das Atomgewicht des Rheniums bei der von Höning schmid und Sachtleben angewandten Methode vergrößern. Angesichts der vorzüglichen Übereinstimmung, die die Werte von Höning schmid und Sachtleben untereinander zeigen, sind wir zur Zeit bemüht, festzustellen, worin der Fehler unserer Bestimmungen begründet sein kann.

c) Rheniumbestimmung in Molybdän-Rhenium-Konzentraten.

Bei der Gewinnung des Rheniums aus Molybdänglanz gelangt man durch die allmähliche Ausscheidung des Molybdäns zu Konzentraten, die neben viel Molybdän einen geringen Gehalt an Vanadin, Arsen, Platin und Rhenium enthalten. Die Rheniumbestimmung in einem derartigen Konzentrat sei kurz geschildert.

Nach röntgenspektroskopischer Analyse enthält das im Wasserstoff reduzierte Konzentrat in der Hauptsache Molybdän, daneben etwa 2% Vanadin, 0,2% Arsen, 0,3% Eisen, 0,2% Platin und 0,1% Rhenium. Von dem reduzierten Konzentrat wurden 5,240 g mit einem Gemisch von Ätznatron und Natriumnitrat im Schmelzfluß aufgeschlossen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, durch Erwärmen die salpetrige Säure vertrieben, dann wurden Ammoniak und Schwefelammon zugesetzt und durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Sulfide ausgefällt, die das Rhenium enthielten. Die Sulfidfällung wurde abfiltriert, gewaschen, in den Destillierkolben gebracht, mit Salpetersäure übergossen und auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Dann wurde in der beschriebenen Apparatur (Abb. 2) zweimal mit Schwefelsäure abdestilliert und im Destillat das Rhenium als Sulfid gefällt. Dieses Sulfid wurde mit Salpetersäure oxydiert, letztere durch Salzsäure zersetzt, das Rhenium durch Jodkalium zu Re_2O_7 reduziert und in der unter b beschriebenen Weise als Metall bestimmt. Sein Gewicht betrug 0,0037 g, der Rheniumgehalt des reduzierten Konzentrats demnach 0,07%. Es war jedoch von Interesse, festzustellen, ob der Destillationsrückstand noch Rhenium enthielt. Das von ihm hergestellte Röntgenspektrogramm zeigte, daß in der Tat noch ein Rheniumgehalt von etwa 0,04% darin nachzuweisen war. Bei einer so geringen Rheniumkonzentration genügt also die zweimalige Destillation mit Schwefelsäure nicht, um das Rhenium quantitativ abzudestillieren.

4. Herstellung von Perrheniumsäure und Rheniumdioxyd.

Im Handel sind zur Zeit Kaliumperrhenat und metallisches Rheniumpulver in großer Reinheit erhältlich. Von diesen Produkten kann man leicht zu den wichtigsten Präparaten gelangen, die sich für die Herstellung weiterer Rheniumverbindungen eignen. Aus Kaliumperrhenat erhält man Rheniummetall, indem man das Salz in einem Eisenschiffchen im Wasserstoffstrom vor-

sichtig auf 500° erhitzt. Das schwarze Reduktionsprodukt wäscht man gründlich mit heißem Wasser aus und reduziert das getrocknete Pulver dann nochmals mit Wasserstoff. Das so erhaltene reine Rhenium ist ein sehr schweres, dunkelgraues Pulver.

Aus dem Metall kann man leicht die Perrheniumsäure gewinnen, indem man es auf dem Wasserbad mit 30%iger Salpetersäure erwärmt. Nach beendeter Reaktion dampft man die überschüssige Salpetersäure (auf dem Wasserbad!) fort; es hinterbleibt ein noch wasserhaltiges Rheniumheptoxyd in gelben Krusten. Zuweilen zeigt sich eine geringe Reduktion des Re_2O_7 durch Blaufärbung an; man setzt dann einige Tropfen verdünnten Wasserstoffsperoxyds zu und dampft nochmals zur Trockne. Durch Lösen des gelben Rückstandes in Wasser erhält man die Perrheniumsäure HReO_4 . Aus dieser kann man durch Neutralisation mit Lösungen oder Suspensionen beliebiger Basen die entsprechenden Salze herstellen. — Zuweilen bleibt bei der Oxydation des Rheniumpulvers mit Salpetersäure ein weißer Rückstand, der aus schlecht ausgewaschenem KReO_4 bestehen kann. Aber auch ganz reines Rhenium ergibt manchmal, besonders bei der Behandlung mit starker Salpetersäure, einen geringen weißen Niederschlag, der auf Zusatz von wenig Wasser verschwindet. Dieser Niederschlag ist wahrscheinlich Nitrosylperrhenat $\text{NO} \cdot \text{ReO}_4$ und läßt sich durch einmaliges Abdampfen mit Wasser zerstören.

Zur Herstellung der Verbindungen des vierwertigen Rheniums geht man vom Kaliumperrhenat aus. Das gepulverte Salz wird in 50%iger Kalilauge suspendiert, die Lösung erhitzt und nach und nach ein Überschuß von festem Hydrazinhydrochlorid zugegeben. Die Lösung färbt sich alsbald dunkel, und es scheidet sich ein fast schwarzer Niederschlag von ReO_3 aus. Nach etwa einstündigem Erhitzen wird die Lösung mit Wasser verdünnt und filtriert, der Niederschlag alkalifrei gewaschen und im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Man tut gut, das Filtrat auf Rhenium zu untersuchen, da die Reduktion oft nicht quantitativ zu Ende geht.

Die Reduktion gelingt noch besser in stark salzsaurer Lösung. Zu diesem Zwecke werden Perrheniumsäure oder leicht lösliche Perrhenate in wenig Wasser gelöst, ein Volumteil der Lösung mit drei Volumteilen konzentrierter Salzsäure (37%ig) versetzt und konzentrierte Jodkaliumlösung zugegeben. Die Reduktion der Perrheniumsäure verrät sich durch das ausgeschiedene Jod. Dieses wird durch Zusatz von Natriumsulfatlösung fortgenommen, dann die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei fällt Rheniumdioxyd als schwarzer Niederschlag aus. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und wie oben getrocknet.

Über die Herstellung anderer Rheniumverbindungen ist einiges in Abschnitt 1 und in den zitierten Arbeiten zu finden.

5. Regeneration des Rheniums aus Rückständen.

Bei den chemischen und physikalischen Versuchen mit Rhenium entstehen Rückstände, deren Verarbeitung lohnt, sobald ihr Rheniumgehalt 1 g oder mehr beträgt. Man legt sich am besten eine Vorratsflasche an, in der man alle Rückstände sammelt; die Lösung hält man schwach salpetersauer. Legierungen, die durch verdünnte Salpetersäure schwer angegriffen werden, schließt man durch Schmelzen mit KNO_3 auf, löst die

Schmelze in Wasser und schüttet Lösung nebst Rückstand in die Vorratsflasche. Alle anderen Rückstände, Salze, Komplexverbindungen, Sulfide und Lösungen kann man direkt zum Vorrat geben.

Zur Abtrennung des Rheniums von sämtlichen Elementen des periodischen Systems führt man es zunächst in die siebente Valenzstufe über, fällt es dann als Sulfid aus stark saurer Lösung und benutzt schließlich zur Reindarstellung die Eigenschaft des Kaliumperrhenats, in Lösungen mit starkem K-Ionengehalt fast unlöslich zu sein und beim Auskristallisieren fast keinerlei Verunreinigungen mitzunehmen.

Man geht am besten so vor, daß man die schwach salpetersaure Lösung der angesammelten rheniumhaltigen Rückstände mit den enthaltenen Niederschlägen auf dem Wasserbad fast zur Trockne eindampft und die Nitrate durch Zusatz von Salzsäure zersetzt. Die eingetrocknete Salzmasse wird mit so viel Wasser übergossen, daß sich die Hauptmenge löst. Dann wird die Lösung mit einigen Tropfen Kalilauge alkalisch gemacht, farbloses oder gelbes Schwefelammon zugesetzt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Den mit Schwefel vermengten Sulfidniederschlag läßt man einen Tag lang absitzen, dann hebert man eine Probe der überstehenden Flüssigkeit ab und überzeugt sich durch Neutralisation, Schwefelammonzusatz und Ansäuern dieser Probe, ob alle Sulfide gefällt sind. Der gesamte Sulfidniederschlag wird abgesaugt, zuerst mit 5%iger Schwefelsäure, dann mit heißem Wasser gründlich gewaschen, trockengesaugt und durch Waschen mit Alkohol, dann Äther, vom anhaftenden Wasser befreit. Hierauf wird der trockne Niederschlag gepulvert und mit Schwefelkohlenstoff übergossen. Man läßt unter mehrfachem Schütteln wieder einen Tag zur Lösung des freien Schwefels stehen. Dann wird wieder abgenutscht und trockengesaugt. Die trocknen Sulfide werden nunmehr gepulvert und mit dem vierfachen Gewicht eines Gemisches von KOH und KNO_3 (1 : 1) geschmolzen, indem man zunächst KOH und KNO_3 in einem Nickel- oder Silbertiegel bis zum ruhigen Fließen schmilzt, dann die Flamme wegnimmt und das Sulfidpulver in kleinen Portionen auf die Schmelze streut. Man wartet dabei die jedesmalige heftige Reaktion ab, ehe man von neuem zugibt. Die Schmelze läßt man erstarren und löst sie nach völligem Abkühlen in viel Wasser, um das gebildete Kaliumperrhenat sicher in Lösung zu bekommen. Nach dem Absetzen des Schnellrückstandes hebert man die Lösung ab und filtriert sie durch ein Hartfilter, damit sie völlig klar wird. Darauf dampft man die Lösung stark ein. Beim Abkühlen scheidet sich daraus das Rhenium als KReO_4 in Form eines schweren, weißen Kristallpulvers aus. Man hebert die überstehende Lauge ab, bringt das KReO_4 auf ein Filter und wäscht es zuerst mit wenig Wasser, dann mit 96%igem Alkohol aus. Das Salz ist meist genügend rein für weitere Verwendung. Verlangt man einen hohen Reinheitsgrad, so kristallisiert man das Salz aus heißem Wasser um.

Arbeitet man nach der angegebenen Vorschrift, so bleiben in der starken Kalilauge nur etwa 0,1 g KReO_4 pro Liter gelöst. Wir haben uns durch Versuche überzeugt, daß eine alkalische Lösung, die die Elemente Cr, Mo, W, Nb, Ta, Ru, Os, Zn, Ga, Ge, As und Pb in 100fachem Überschuß gegenüber dem Rhenium enthielt, schon bei der ersten Kristallisation ein Kaliumperrhenat lieferte, das nach dem Röntgenspektrogramm von keinem der genannten Elemente mehr als 0,2% enthielt.

[A. 18.]