

## 74. W. A. Roth und G. Becker: Rheniumpentoxyd.

(Eingegangen am 19. Januar 1932.)

Briscoe, Robinson und Rudge veröffentlichten im November-Heft des Journ. chem. Soc. London<sup>1)</sup> eine Notiz mit gleichem Titel: ein purpurrotes, in Wasser unlösliches, bis etwa 300° stabiles Rheniumoxyd, das beim gemeinsamen Erhitzen von Re und Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> im geschlossenen Rohr entsteht, hat die Zusammensetzung Re<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, wofür beim verwandten Mangan keine Analogie existiert.

Wir erhielten das gleiche Oxyd, als wir metallisches Re (0.5—0.7 g) mit Paraffinöl (0.25—0.32 g) in der calorimetrischen Bombe zu Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> verbrennen wollten. Dabei sublimierte zwar die Hauptmenge als Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ab, aber 2—14% des Metalls blieben als purpurrotes, in Wasser unlösliches, in konz. Salpetersäure lösliches Oxyd im Verbrennungs-Schälchen zurück. Als wir das Schälchen, um jede Silicat-Bildung zu verhindern (die übrigens niemals eintrat), mit Platinfolie auskleideten und das Paraffinöl langsamer verbrannte, so daß die Temperatur nicht so hoch stieg, bildeten 14% des Metalls das rote Oxyd, sonst schwankte die (uns unwillkommene) „Ausbeute“ zwischen 2 und 6%. Wir ließen also, wie die englischen Autoren, metallisches Re auf Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> einwirken, aber kürzere Zeit, bei weit höherer Temperatur und unter 35 Atm. Sauerstoff, erhielten daher verhältnismäßig weniger niederes Oxyd.

Wir hielten es anfangs für ReO<sub>3</sub><sup>2)</sup>, auf briefliche Mitteilung von Hrn. W. Noddack hin für ReO<sub>2</sub>, aber hinterher ergaben die Analysen, daß tatsächlich Pentoxyd vorlag. Wir reduzierten das Oxyd nicht wie die englischen Autoren mit Wasserstoff zu Re, sondern lösten in Salpetersäure, die wir fortdampften, und titrierten den Rückstand mit 0.1-n. KOH als HReO<sub>4</sub>, wobei eine durch besondere Versuche festgestellte Korrektur für Flüchtiges (0.7% beim Eindampfen von 50 ccm Lösung während 45 Min. auf dem Wasserbade) angebracht wurde. Der Versuch mit der größten Substanzmenge (s. o.) ergab 81.6% Re, das Gesamtresultat, nach Gewicht gemittelt, war 82.0%, während die Theorie 82.3% fordert.

Eigenschaften und Zusammensetzung unseres Oxydes sind also genau die gleichen, die Herstellungsart ähnlich wie bei den englischen Autoren.

Als Neues können wir die ungefähre Bildungswärme des neuen Oxydes angeben. Aus der gesamten Oxydationswärme und dem Verhältnis der beiden Oxyde berechneten wir graphisch und nach einem Ausgleichs-Verfahren die Bildungswärme des Heptoxydes zu +295 ± 1% kcal/Mol. bei 20° und konstantem Druck, die des Pentoxydes zu 169 ± 10% unter denselben Bedingungen. Daß ersterer Wert erheblich sicherer ist, darf nicht wundernehmen, da nur kleine Mengen Pentoxyd gebildet wurden. Pro g-Atom Sauerstoff werden bei der Bildung des Heptoxydes 42 kcal entwickelt, bei der des Pentoxydes nur 34: das entspricht vollkommen der Stellung des Re in der siebenten Gruppe; beim Eisen ist die pro g-Atom Sauerstoff entwickelte Wärmemenge für FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fast die gleiche, nämlich 64.2, 66.7 und 66.2 kcal. Das Rhenium ist also erheblich edler als das Eisen.

Braunschweig, 18. Januar 1932.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 3087.

<sup>2)</sup> Daher die irrite Angabe im Landolt-Börnstein, 5. Aufl., II. Erg.-Bd., S. 1517.