

4. Das Normalpotential des Systems  $[W(CN)_8]^{3-}/[W(CN)_8]^{4-}$  wurde mit Benützung reinster Kaliumsalze im Konzentrationsbereich von  $m = 10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  gemessen. Die Extrapolation der Werte auf unendliche Verdünnung ergab  $E_0 = 0,457 \text{ V}_H$  bei  $25^\circ$  (positive Werte: edler als Wasserstoff).

Die Änderung des Normalpotentials mit der Konzentration des äquimolaren Gemisches der Komplexe wurde als Funktion der Ionenstärke graphisch dargestellt. Die beträchtliche Konzentrationsabhängigkeit des Potentials wurde mit Hilfe der *Debye-Hückel'schen* Theorie berechnet und dabei die empfindliche Abhängigkeit vom mittleren Ionenradius gezeigt.

Laboratorium für anorganische Chemie  
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

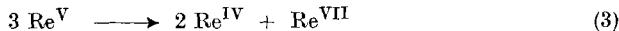
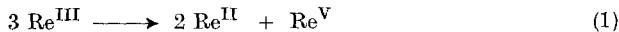
## 202. Über Cyankomplexe des Rheniums und Darstellung von reinem Rhenium(I)-Komplex in Lösung

von J. Meier und W. D. Treadwell

(3. IX. 55.)

Im Gegensatz zum Mangan sind bei den Salzen des Rheniums diejenigen der drei- und siebenwertigen Stufe besonders beständig. Das farblose Alkaliperrhenat ist kaum als ein Oxydationsmittel anzusprechen. Kalium- und Silberperrhenat können nach *W. Geilmann & F. W. Wrigge*<sup>1)</sup> ohne Zersetzung geschmolzen werden. Ferner haben die stabilen Mangan(II)-Salze beim Rhenium kein Analogon.

Sehr charakteristisch bei den Rheniumsalzen ist ihre Neigung zu Disproportionierungen, wodurch komplizierte Verhältnisse bei oxydimetrischen Titrationen verursacht werden können. Die Entdecker des Rheniums, *J. & W. Noddack-Tacke*<sup>2)</sup>, haben bereits die folgenden, in alkalischer Lösung vorkommenden Disproportionierungen beschrieben:



Die Disproportionierung nach (2) wird auch von *P. W. Selwood*<sup>3)</sup> auf Grund magnetischer Eigenschaften vermutet.

Im folgenden soll insbesondere die Bildung von Cyankomplexen des Rheniums in verdünnten Lösungen und ihre Oxydation in solchen Lösungen untersucht werden.

<sup>1)</sup> *W. Geilmann & F. W. Wrigge*, Z. anorg. allg. Chem. **199**, 65 (1931).

<sup>2)</sup> *J. & W. Noddack-Tacke*, Z. anorg. allg. Chem. **215**, 129 (1933).

<sup>3)</sup> *P. W. Selwood*, Magnetochemistry S. 154 (1943).

Als Ausgangsmaterial zu den Hauptversuchen mit den Cyankomplexen diente ein Präparat von  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  mit 0,8% Verunreinigungen, hauptsächlich aus Kupfer und Silber bestehend. Die Titrationen wurden in reiner Stickstoffatmosphäre ausgeführt, in einem Titrierkolben nach dem Muster des von W. D. Treadwell & N. Nieriker<sup>1)</sup> entwickelten Apparates, der zugleich für potentiometrische und konduktometrische Titrationen eingerichtet war. Gleichzeitig konnte die zu titrierende Lösung mit Hilfe einer Magnetpumpe im Kreislauf durch eine Spezialküvette in einem Spektralphotometer nach Beckman (Modell B) geleitet werden, so dass die im Verlauf der Titrationen sich vollziehenden Änderungen im Absorptionsspektrum genau verfolgt werden konnten. In den Titriertöpfen konnte auch ein Amalgamreduktor eingesetzt werden, womit reduzierte Stufen der Cyankomplexe des Rheniums vorgelegt werden konnten<sup>2)</sup>.

1. Titration von  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  in Kalilauge mit Ferricyankalium.  
Wird Rheniumtrichlorid  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  unter Eiskühlung (zur Verlangsamung der Hydrolyse) in verdünnter Kalilauge gelöst und anschliessend mit Ferricyankalium, unter Verwendung einer blanken Platinenelektrode als Potentialsonde titriert, so erhält man einen schroffen Potentialsprung bei vollendetem Oxydation des Rheniums zur siebenwertigen Stufe, der sich von ca.  $-600 \text{ mV}_H$  bis  $+350 \text{ mV}_H$  erstreckt, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Schematisch lässt sich der Vorgang wie folgt formulieren:

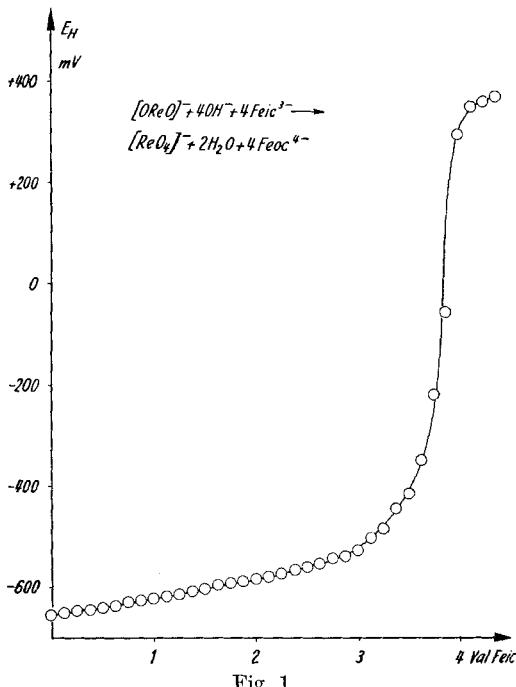
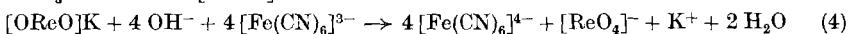
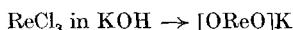


Fig. 1.

<sup>1)</sup> W. D. Treadwell & N. Nieriker, Helv. **24**, 1069 (1941).

<sup>2)</sup> Einzelheiten der weiterentwickelten Apparatur, sowie ein Schaltschema der gesamten Versuchsanordnung siehe bei Jürg Meier, Diss. ETH., Zürich 1955.

Im Verlauf der Titrationskurve sind keine Zwischenstufen der Oxydation angedeutet. Um die Oxydation in saurer Lösung zu erreichen, müsste z. B. mit Wasserstoffsperoxyd gekocht werden.

2. Titration von  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  mit Kaliumcyanid. Zur Bestimmung der Zahl der Cyanionen, welche dreiwertiges Rhenium unter Komplexbildung aufnimmt, wurden je  $100 \text{ cm}^3 0,5 \cdot 10^{-3}\text{-m}$ .  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  mit  $0,106\text{-m}$ . KCN sowohl potentiometrisch unter Verwendung einer Silbersonde als auch konduktometrisch mit Platin-Elektroden titriert (Fig. 2). Dem Verlauf dieser Titrationen kann zunächst entnommen werden, dass gemäss den scharf ausgeprägten Endpunkten von je einem  $\text{R}^{\text{III}}$  je 4  $\text{CN}^-$  gebunden werden. Im Unterschied dazu bindet Mangan von der 1-3-wertigen Stufe je 6  $\text{CN}^-$ .

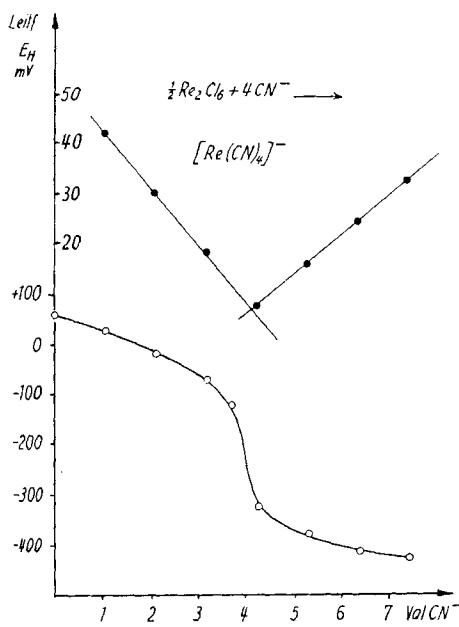


Fig. 2.

Zur weiteren Orientierung über die Natur des gebildeten Cyankomplexes wurde Rheniumtrichlorid in verdünnter wässriger Lösung mit der berechneten Menge Kaliumcyanid versetzt, um es schematisch im Sinne der Gleichung:



reagieren zu lassen. Dabei ist jedoch offen gelassen, ob nicht noch zwei weitere Koordinationsstellen der Rheniumatome durch Chlorionen, respektive Hydroxyl besetzt sind, oder ob ein zweikerniger Komplex des Rheniums vorliegt.

Wie leicht sich auch Hydroxylgruppen an der Besetzung von Koordinationsstellen beteiligen könnten, ist wohl aus dem Verlauf der Hydrolyse von  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  zu ersehen.

Zur Orientierung hierüber wurde eine Lösung von  $2 \cdot 10^{-3}$ -m.  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  in einen Thermo- staten von  $25^\circ$  eingesetzt und sowohl die zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit sowie die Abnahme des pH-Wertes verfolgt. Fig. 3 zeigt den beobachteten Verlauf dieser Werte und lässt erkennen, dass die oben unter 1. vorgeschriebene sofortige Kühlung der Lösung vor der Titration wesentlich ist.

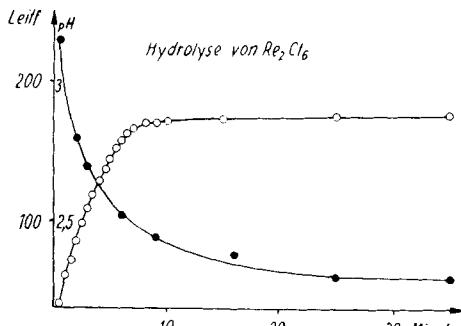


Fig. 3.

Zur weitern Orientierung über die Bindung der Cyanionen wurde die fertig titrierte Lösung nun mit Silbernitrat, unter Verwendung einer Silbersonde, potentiometrisch titriert (s. Fig. 4): Die erste kleine Potentialschwelle würde genau der Fällung der nach (5) freigesetzten 6 Chlorionen entsprechen. Bis zu dem folgenden grossen,

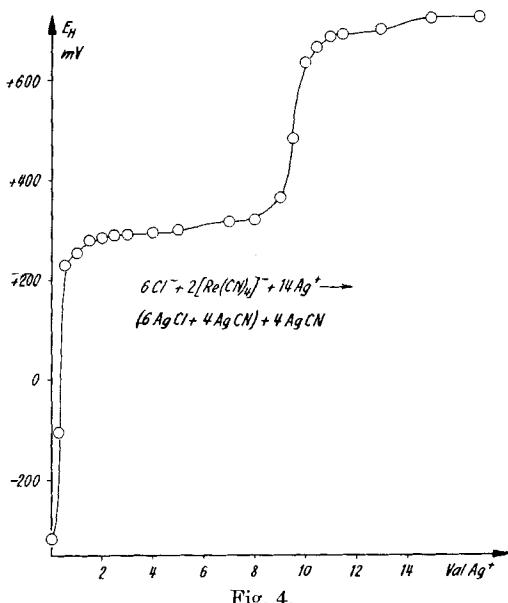


Fig. 4.

schroffen Potentialsprung werden sehr genau 4 weitere Äquivalente Silberion verbraucht, nun offenbar zur Bindung einer ersten Gruppe von 4 gleichwertigen Cyanionen. Dann folgt nochmals ein praktisch gleich grosser Verbrauch an Silberion bis zu dem zweiten, flachen Potentialsprung, durch den offenbar eine zweite, in sich gleichartige Gruppe von 4 CN<sup>-</sup> erfasst worden ist. Die nach (5) von 2 Re gebundenen 8 CN<sup>-</sup> wären demnach in zwei verschiedenen fest gebundenen Vierergruppen vorhanden.

3. Titration von Re<sup>III</sup> in Kaliumcyanid mit Ferricyankalium. Wird festes Re<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in 2-n. KCN aufgelöst, so erscheint, nachdem die rote Eigenfarbe des Rheniumtrichlorids für kurze Zeit bestanden hat, eine hellblaue Färbung. Diese geht dann im Verlauf weniger Minuten in ein intensives dunkles Olivgrün über. In stark verdünntem Alkalicyanid bleibt die blaue Zwischenfarbe längere Zeit bestehen, bevor die stabile, hellgrüne Färbung gebildet ist. Auf Zusatz von festem Alkalicyanid tritt Vertiefung der Farbe zu dem oben erwähnten dunklen Olivgrün ein. Diese Farbänderungen bilden wohl einen klaren Hinweis darauf, dass Re<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> mit einem mässigen Überschuss von verdünntem Kaliumcyanid nicht unmittelbar einen einheitlichen stabilen Komplex bildet, sondern, dass ein solcher über Zwischenstufen mit Rhenium verschiedener Wertigkeit gebildet wird.

So zeigt denn auch die Extinktion hochverdünnter Lösungen von Re<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in Kaliumcyanid je nach der Konzentration des letzteren in bezug auf Grösse und Lage der Maxima auffallende Veränderungen, wie folgende Zahlen zeigen:

Lösung: 5 · 10 <sup>-4</sup> -m. Re <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> + 4 CN <sup>-</sup> pro 1 Re	5 · 10 <sup>-4</sup> -m. Re <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> in 2-m. KCN
$\lambda_{\text{max}}$ : 3750 Å und 6125 Å	3850 Å und 7100 Å
Extinktion: 1,35                  0,54	2,50                  1,47

Die Werte der Extinktion beziehen sich auf eine Schichtdicke von 1 cm, verglichen mit einer gleichen Schicht Wasser.

Fig. 5 zeigt die mit einem *Beckman*-Photometer aufgenommenen Kurven. Ein mit Fig. 5 vergleichbares, wenn auch weniger konzentrationsempfindliches Absorptionsspektrum ist in unserem Laboratorium von *H. Baadsgaard*<sup>1)</sup> an verdünnten Lösungen von K<sub>4</sub>[W(CN)<sub>8</sub>] beobachtet worden. (In 0,005-m. Lösung ist z. B.  $\lambda_{\text{max}} = 3684 \text{ Å}$  und  $\lambda_{\text{max}} = 4328 \text{ Å}$  mit den Extinktionen 1,28 und 0,55.)

Zur Titration wurden 50 cm<sup>3</sup> 0,002-m. Re<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> in 2-m. KCN in Form der dunkeln, olivgrünen Lösung mit 0,05-m. K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] unter Verwendung einer blanken Platin-elektrode als Potentialsonde titriert. Nach den einzelnen Zusätzen der Ferricyanidlösung wurde jeweils 2 Min. vor der Notierung der Potentialwerte gerührt. So wurde der Potentialverlauf von Fig. 6, mit beiden Potentialstufen in sehr schroffer Form, erhalten. Bei rasch durchgeföhrter Titration (Wartezeit zwischen den einzelnen Zusätzen jeweils ½ Min.) treten die Potentialsprünge merklich flacher auf, jedoch ohne Verschiebung ihrer Lage.

<sup>1)</sup> Wird in Diss. ETH. *H. Baadsgaard*, Zürich 1955, erscheinen.

Ein Verbrauch von  $4 \text{ cm}^3 0,05\text{-m. K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  entspricht einer Wertigkeit des vorgelegten  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$ . Fig. 6 zeigt, dass die Oxydation in zwei scharf getrennten Sprüngen erfolgt, wobei zuerst  $\frac{1}{3}$ , dann

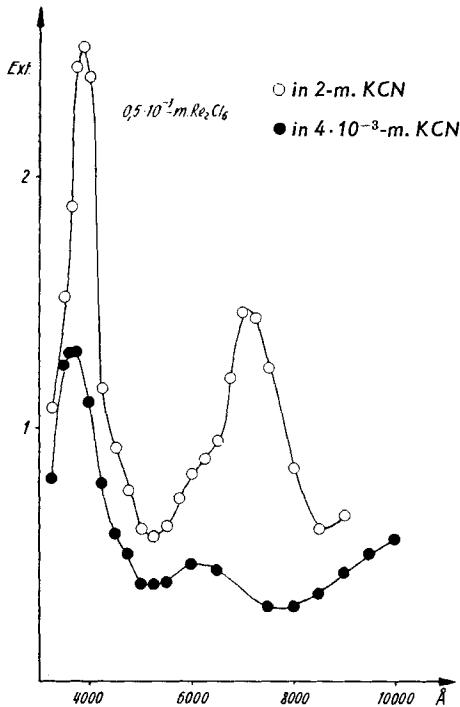
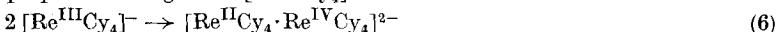


Fig. 5.

die restlichen  $\frac{2}{3}$  des vorgelegten dreiwertigen Rheniums je um eine Wertigkeit oxydiert worden sind. Der Potentialverlauf von Fig. 6 könnte durch Annahme der folgenden Reaktionen gedeutet werden:

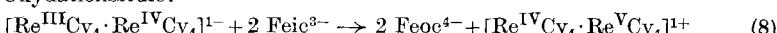
a) Disproportionierung von  $2 [\text{Re}^{\text{III}}\text{Cy}_4]^-$ :



b) 1. Oxydationsstufe:



c) 2. Oxydationsstufe:



Die Disproportionierung nach a) in Ergänzung zu (5) könnte auch den Titrationsverlauf mit Silbernitrat nach Fig. 3 erklären: In der Doppelmoleköl  $[\text{Re}^{\text{II}}\text{Cy}_4 \cdot \text{Re}^{\text{IV}}\text{Cy}_4]^{2-}$  würden je zwei Gruppen von je 4  $\text{CN}^-$ , verschieden fest an Rhenium gebunden, vorliegen, so dass ihre Titration mit Silbernitrat in zwei getrennten Stufen erfolgt.

Die Titration von  $50 \text{ cm}^3 0,5 \cdot 10^{-3}\text{-m. Re}_2\text{Cl}_6$  als  $[\text{Re}^{\text{II}}\text{Cy}_4 \cdot \text{Re}^{\text{IV}}\text{Cy}_4]$  in einem Milieu von  $0,01\text{-m. KOH}$  zeigt ein wesentlich anderes Ver-

halten: Die oben beschriebene Stabilisierung von  $\text{Re}^{\text{IV}}$  durch Disproportionierung und Komplexbildung findet hier noch nicht in merklicher Weise statt, so dass nun die Oxydation mit 0,025-m.  $\text{K}_3\text{Feic}$ ,

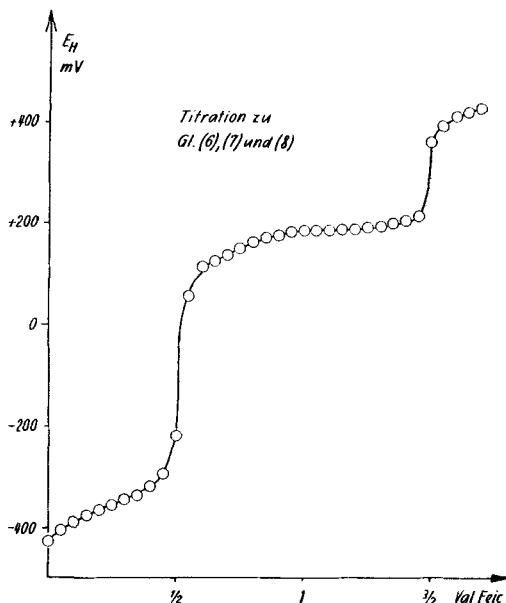


Fig. 6.

unter dem günstigen Einfluss des alkalischen Milieus quantitativ bis zu  $\text{Re}^{\text{V}}$  führt. Bei Andeutung der Zwischenstufe vom  $\text{Re}^{\text{IV}}$ , wird jetzt die quantitative Oxydation zu  $\text{Re}^{\text{V}}$  durch einen deutlichen Potentialsprung (Mitte bei  $E_H = 275$  mV) angezeigt, wie aus Fig. 7 zu ersehen ist.

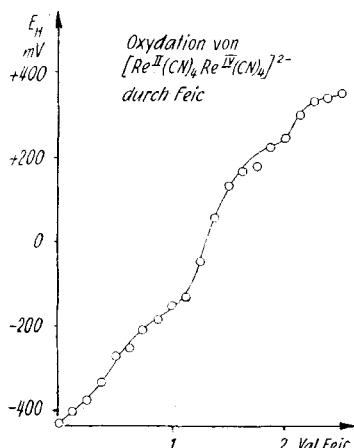


Fig. 7.

Ein Gemisch von  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{KCN}$  im Verhältnis  $\text{Re} : \text{CN}^- = 1:4$ , bei einer Konzentration des  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  von ca.  $10^{-3}\text{-m}$ . ist ohne zusätzliches Alkali mit Ferricyansalz noch nicht oxydierbar.

In den obigen Titrationen überrascht das Auftreten von zwei verschiedenen Gruppen von je 4  $\text{CN}^-$ . Interessant ist nun der Vergleich mit den folgenden Verbindungen: *Turkiewicz*<sup>1)</sup> beschreibt die Bildung von orange-gelbem  $\text{K}_2[\text{ReO}(\text{CN})_4\text{OH}]$  in alkalischer Lösung bei der Einwirkung von konz. Kaliumcyanid auf frisch gefälltes Rheniumdioxyd. Aus potentiometrischen Titrationen in saurer Lösung wird auf die Existenz von  $[\text{Re}(\text{CN})_4(\text{OH})_2]$  geschlossen. *W. Klemm & G. Frischmut*<sup>2)</sup> behandeln eine konz. Lösung von  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  mit einem grossen Überschuss an Kaliumcyanid und oxydieren den gebildeten Komplex noch mit Perhydrol. Aus der Lösung konnte  $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  in Kristallen isoliert werden, die beim Erhitzen bis  $300^\circ$  beständig waren. Die genannten Autoren haben auch Ammoniate des dreiwertigen Rheniums mit KZ. = 6 dargestellt, nämlich:  $[\text{Re}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  und  $[\text{Re}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ . In Anlehnung an das im periodischen System dem Rhenium unmittelbar vorangehende Element Wolfram<sup>3)</sup> wäre bei Rhenium auch eine Erweiterung auf die KZ. = 8 denkbar.

Bei unseren Titrationen von  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  in verdünntem Alkalicyanid konnte die Existenz eines zweikernigen Cyanidkomplexes sehr wahrscheinlich gemacht werden:  $[\text{Re}^{\text{II}}\text{Cy}_4 \cdot \text{Re}^{\text{IV}}\text{Cy}_4]^{2-}$ . Je zwei weitere Koordinationsstellen könnten darin noch mit  $\text{Cl}^-$  oder mit  $\text{OH}^-$  besetzt sein. Bei Verwendung höherer Konzentrationen von Alkalicyanid in der Lösung könnten nun die eben genannten negativen Gruppen durch  $\text{CN}^-$  verdrängt werden. Schliesslich könnte die Einwirkung des Alkalicyanids auch zur Bildung von einkernigen Komplexen führen mit KZ. = 6 und 8. Speziell in Frage kommende Cyanokomplexe des Rheniums werden von *J. Meier*<sup>4)</sup> in seiner Dissertation diskutiert.

Der potentiometrische Oxydationsverlauf von Rheniumkomplexen, zumal mit einem so mässig starken Oxydans wie Ferricyanion, wird daher in empfindlicher Weise von der vorausgegangenen Bildungsgelegenheit für die Cyankomplexe des Rheniums abhängen. Nur mit speziell reaktionsfähigen Komplexen ist bei ihrer Titration mit Ferricyanion eine vollständige Oxydation des Rheniums zur fünfwertigen Stufe zu erwarten.

#### 4. Reduktion von $\text{Re}_2\text{Cl}_6$ in 2-n. $\text{NaCN}$ zu einem $\text{Re}^{\text{I}}$ -komplex. Mangan(II)-Salz lässt sich in cyanalkalischer Lösung zu

<sup>1)</sup> *E. Turkiewicz*, Roczniki Chem. **12**, 589 (1932).

<sup>2)</sup> *W. Klemm & G. Frischmut*, Z. anorg. allg. Chem. **230**, 215 (1937).

<sup>3)</sup> Siehe dazu z. B. *H. Baadsgaard & W. D. Treadwell*, Zur Kenntnis der komplexen Wolframcyanide  $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_3[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ , Helv. **38**, 1669 (1955).

<sup>4)</sup> *J. Meier*, Diss. ETH., Zürich 1955.

$\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  reduzieren. Ebenso wird dieses Salz gebildet, wenn man fein gepulvertes Mangan unter Luftabschluss in Natriumcyanid auflost, wie *W. D. Treadwell & W. E. Raths*<sup>1)</sup> gezeigt haben. Da einwertige Verbindungen des Rheniums noch nicht einwandfrei hergestellt worden sind, haben wir die Reduzierbarkeit von Cyankomplexen des Rheniums in Anlehnung an die erwähnten Versuche mit Mangan geprüft.

Metallisches Rhenium, selbst in kolloidaler Zerteilung, konnte wegen seines edeln Charakters in wässrigen Lösungen von Natriumcyanid nicht gelöst werden.

In Natriumamalgam stand dagegen ein sehr wirksames Reduktionsmittel zur Verfügung: Die noch flüssige 0,5-proz. Legierung besitzt nach *H. E. Bent & H. Swift*<sup>2)</sup> ein mit der Konzentration des Natriums nur langsam abnehmendes Potential von  $mV_H = -1900$ .

Als Ausgangsmaterial zu den Reduktionsversuchen diente 0,001-m.  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  in 2-m. NaCN. Die Reduktion erfolgte durch zweistündiges Schütteln der Lösung mit 0,5-proz. Natriumamalgam bei 20°, wobei die anfänglich dunkelgrüne Farbe der Cyanidlösung schon nach ca. ½ Std. die gelbe Farbe der vollständig reduzierten Lösung angenommen hatte.

Aus einer Bürette wurden genau abgemessene Volumina der reduzierten Lösung in Stickstoffatmosphäre in das Titriergefäß vorgelegt. Fig. 8 zeigt den Verlauf der Titration von 50 cm<sup>3</sup> Lösung mit 0,025-m. Ferricyankalium unter Verwendung einer blanken Platin-elektrode als Potentialsonde. Im ganzen Verlauf der Titration erfolgte rasche Einstellung auf stationäre Potentiale, wobei sich die ganze Kurve als gut reproduzierbar erwies.

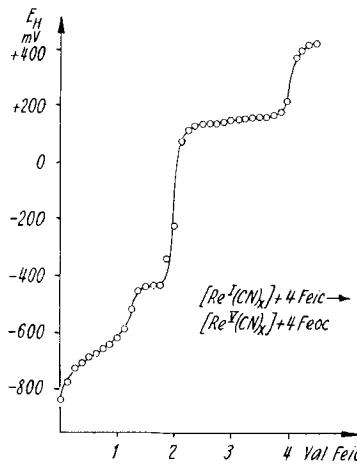


Fig. 8.

**Diskussion der Titrationskurve:** Während der Reduktion der Lösung mit Natriumamalgam tritt eine beträchtliche Alkalisierung derselben ein, was die vollständige Oxydation des Rheniums

<sup>1)</sup> *W. D. Treadwell & W. E. Raths*, Helv. 35, 2259, 2275 (1952).

<sup>2)</sup> *H. E. Bent & H. Swift*, J. Amer. chem. Soc. 58, 2216 (1936); ferner *G. Trümpler & K. Gut*, Helv. 33, 1922 (1950); 34, 2044 (1951).

zur fünfwertigen Stufe bei der Titration mit Ferricyanion erleichtert. Nach der Reduktion liegt das Rhenium wohl vorwiegend als einkerniger  $5d^2, 6s, 6p^3$ -Komplex vor, der ebenfalls eine glatte Oxydation mit Ferricyanion zu  $\text{Re}^V$  begünstigen wird.

Fig. 8 zeigt nun, dass bei der Titration eine Oxydation über genau 4 Wertigkeiten des Rheniums erfolgt, wobei  $\text{Re}^V$  die scharf markierte Endstufe darstellt. Es ist demnach eine quantitative Reduktion des Rheniums in der cyanalkalischen Lösung zur einwertigen Stufe gelungen.

Die Oxydation über die letzten beiden Wertigkeiten erfolgt zwischen zwei sehr schroffen Potentialsprüngen, deren Mitten bei  $mV_H = -100$ , bzw.  $+275$  liegen. Im dazwischenliegenden, flachen Teil der Kurve ist nur eine kaum sichtbare Andeutung einer Zwischenstufe zu erkennen. Das Redox-Normalpotential (Mitte des flachen Astes bei Valenz 4) beträgt  $mV_H = +145$ . Die Oxydation über die ersten beiden Wertigkeiten zeigt dagegen eine ausgeprägte Trennung in die Stufen:  $\text{Re}^I \rightarrow \text{Re}^{II}$  und  $\text{Re}^{II} \rightarrow \text{Re}^{III}$ . Für diese beiden Stufen lassen sich Werte für die Normalpotentiale der beiden Stufen ablesen, nämlich:

$$E^{\circ}_H \text{ Re}^I/\text{Re}^{II} = -690 \text{ mV}; E^{\circ}_H \text{ Re}^{II}/\text{Re}^{III} = -445 \text{ mV}.$$

Die vollständig zu  $\text{Re}^I$  reduzierte cyanalkalische Lösung zeigt nach Fig. 8 ein Potential von  $mV_H = -835$ . Es ist daher zu erwarten, dass sich eine cyanalkalische Rheniumlösung mit  $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ , welche nach *Treadwell & Raths*<sup>1)</sup> ein Normalpotential  $E^{\circ}_H \text{ Mn}^I/\text{Mn}^{II}$  von  $-1056$  mV besitzt, weitgehend reduzieren lässt. Eine genaue Bestimmung des hierbei verbrauchten  $\text{Mn}^I$ -Komplexes neben den gebildeten Reduktionsstufen des Rheniums, durch Titration der Lösung mit Ferricyanion, ist jedoch nicht möglich, weil die Oxydationsstufen des Mangans und des Rheniums hierbei zu weit ineinander greifen<sup>2)</sup>.

### Zusammenfassung.

Die oxydimetrische Titration wässriger Lösungen von  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  in Alkalicyanidlösungen verschiedener Konzentration und Alkalität wurde untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Oxydation bei geeignetem Überschuss an Alkalicyanid von dem zweikernigen Komplex  $[\text{Re}^{II}\text{Cy}_4 \cdot \text{Re}^{IV}\text{Cy}_4]$  ausgeht, in welchem die beiden Gruppen von je 4  $\text{CN}^-$  potentiometrisch mit Silbernitrat separat bestimmt werden konnten. Die Oxydation dieses Komplexes mit Ferricyanion führte nur bis zu  $[\text{Re}^{IV}\text{Cy}_4 \cdot \text{Re}^V\text{Cy}_4]$ .

Wird durch die Versuchsbedingungen die Disproportionierung des anfänglich gebildeten Komplexes mit nur  $\text{Re}^{III}$  gehemmt oder ver-

<sup>1)</sup> *W. D. Treadwell & W. E. Raths*, Helv. **35**, 2259, 2275 (1952).

<sup>2)</sup> Den Verlauf der Titrationskurve und ihre Diskussion siehe bei *Jürg Meier*, Diss. ETH., Zürich 1955.

hindert, so schreitet die Oxydation mit Ferricyanion bis zur quantitativen Bildung von  $\text{Re}^{\text{V}}$  fort, bei Anzeige des Endpunktes durch einen schroffen Potentialsprung.

Das Absorptionsspektrum der grünen komplexen Lösung von  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  in Alkalicyanid verschiedener Konzentration wurde zur Orientierung über die Komplexbildung aufgenommen.

$\text{Re}_2\text{Cl}_6$  in 2-m. NaCN konnte mit 0,5-proz. Natriumamalgam leicht quantitativ zu gelbem  $\text{Re}^{\text{I}}$ -Cyanid reduziert werden. Die potentiometrische Oxydation der Lösung mit Ferricyanion erfolgt in zwei scharf getrennten Stufen:  $\text{Re}^{\text{I}} \rightarrow \text{Re}^{\text{III}}$  und  $\text{Re}^{\text{III}} \rightarrow \text{Re}^{\text{V}}$ . Die Zwischenstufe  $\text{Re}^{\text{III}}$  ist hierbei deutlich erkennbar, die Zwischenstufe  $\text{Re}^{\text{IV}}$  indessen kaum angedeutet.

Das Potential einer so vollkommen zu  $\text{Re}^{\text{I}}$  reduzierten, cyanalkalischen Lösung von  $10^{-3}$ -m.  $\text{Re}_2\text{Cl}_6$  betrug  $E_{\text{H}} = -835$  mV. Das Normal-Redoxpotential  $E_{\text{H}}^{\text{o}} \text{ Re}^{\text{III}}/\text{Re}^{\text{V}}$  betrug +145 mV.

Laboratorium für anorganische Chemie,  
Eidg. Technische Hochschule, Zürich.

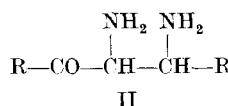
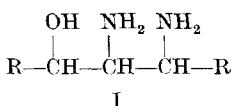
### 203. Zur Kenntnis des 2-Oxy-3,4-diamino-pentans.

#### I. Teil. Synthese, Struktur und Oxydation von N-Acylderivaten

von C. A. Grob, C. Wagner<sup>1)</sup> und P. Zoller.

(7. IX. 55.)

$\alpha$ -Oxy- $\beta$ , $\gamma$ -diamine der Struktur I stellen eine bis heute fast unbekannt gebliebene Klasse polyfunktioneller Verbindungen dar<sup>2)</sup>. Eine im Laufe der letzten Jahre ausgearbeitete Methode zur Bereitung aliphatischer 1,2-Nitroamine<sup>3)</sup><sup>4)</sup> ergab die Möglichkeit, die in I enthaltene Gruppierung auf eindeutigem Wege aufzubauen.



<sup>1)</sup> Aus der Dissertation von Carljakob Wagner, Basel 1954.

<sup>2)</sup> Unseres Wissens ist nur das einfachste Glied dieser Reihe, das 2,3-Diamino-1-propanol (I, R=H) auf relativ umständlichem Wege erhalten worden: E. Abderhalden & E. Eichwald, Ber. deutsch. chem. Ges. **49**, 210 (1916); R. C. Schreyer, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4404 (1951).

<sup>3)</sup> C. A. Grob & W. v. Tscharner, Helv. **33**, 1070 (1950); C. A. Grob & F. Reber, Helv. **33**, 1776 (1950).

<sup>4)</sup> C. A. Grob & K. Camenisch, Helv. **36**, 37 (1953). Hier sind noch weitere Arbeiten angeführt.