Erwartungsgemäß wird das Dipolmoment gegenüber der 5-Phenylverbindung größer, wenn der Phenylkern elektronenschiebende Substituenten in *p*-Stellung besitzt. Das zeigen die Dipolmomente der Trithione 8, 9, 10 (4,35, 5,28, 5,54 D) und der 1,2-Dithia-cyclopentenone-(3) 18, 19, 20 (4,29, 4,30, 4,91 D). Für die *p*-Methoxy-Verbindungen formulieren wir die polaren Grenzstrukturen 10 *b* und 20 *b*.

b) Die von uns jetzt bestimmten Dipolmomente der 4-Chlor-5-amino-1,2-dithia-cyclopentenone-(3) 33, 34 und 35 liegen niedriger als die bei l. c.² angegebenen Werte. Dadurch werden die früher gezogenen Schlüsse aber nicht beeinträchtigt. Auch die neuen Werte sind noch beachtlich; zusammen mit

den zusätzlichen Dipolmomenten der 4-Chlor-5-amino-Verbindungen 26–32, 36–41 werden die Vorstellungen vom Gewicht der polaren Grenzstrukturen *b* erhärtet.

3. Vergleich der scheinbaren Leitfähigkeiten der Verbindungen 1–10 und 11–20 zeigt bei allen Trithionen größere Werte als bei entsprechenden 1,2-Dithia-cyclopentenonen-(3) mit gleichen Substituenten.

Die Untersuchungen sind durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen gefördert worden. Unser besonderer Dank gilt dem Direktor des Instituts für Erdölforschung, Herrn Prof. Dr. Gg. R. SCHULTZE, für die großzügige Förderung unserer Arbeiten.

Zur Kenntnis des Rhenium(VII)-oxids und zur Reaktion des Re_2O_7 mit 1,4-Dioxan¹

B. KREBS und A. MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **23 b**, 415–419 [1968]; eingegangen am 5. September 1967)

Rhenium(VII)-oxid ist entgegen Literaturangaben in keinem untersuchten Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich. Das IR-Spektrum der festen Substanz zwischen 4000 und 120 cm^{-1} sowie das Massenspektrum der Gasphase über festem Re_2O_7 werden mitgeteilt. Die bisher für Re_2O_7 ermittelten Eigenschaften und Daten deuten auf eine polymere Struktur der kristallinen Verbindung hin, in der die weitgehend kovalent gebundenen ReO_n -Polyeder über Ecken verknüpft sind. Weiterhin wird gezeigt, daß es sich bei der in der Literatur als $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 3$ Dioxan beschriebenen Substanz tatsächlich um eine über H-Brücken gebundene Verbindung der formalen Bruttozusammensetzung $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2$ Dioxan handelt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Rheniums soll in der vorliegenden Arbeit über einige Versuchsergebnisse berichtet werden, die Aussagen über Struktur und Bindungsverhältnisse des Rhenium(VII)-oxids gestatten. Daneben sollen Literaturangaben über die Löslichkeit des Re_2O_7 und über die Reaktion des Re_2O_7 mit 1,4-Dioxan richtiggestellt werden.

Die Struktur des festen Rhenium(VII)-oxids ist bisher unbekannt. Lediglich Gitterkonstanten und

Raumgruppe konnten bisher ermittelt werden. Die äußerst hygroskopische, schwach gelbe Substanz kristallisiert in der Raumgruppe $D_2^4 - P2_1 2_1 2_1$ mit $a = 12,52$, $b = 15,23$ und $c = 5,47$ Å und 8 Formeleinheiten in der Elementarzelle² (vgl. auch l. c.³). Als bevorzugte Kristallform treten äußerst dünne, gut auslöschende Tafeln auf.

Die Untersuchung der Löslichkeit des Re_2O_7 in verschiedenen Lösungsmitteln, aus der Aufschlüsse über eine polymere oder eine Molekelstruktur zu erwarten waren, ergab folgendes: Absolut trockenes

¹ Vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozententagung, Saarbrücken, 11.–14. 4. 1967.

² A. MÜLLER, B. KREBS u. O. GLEMSE, Naturwissenschaften **52**, 55 [1965].

³ K. A. WILHELM, Acta chem. scand. **8**, 693 [1954].

Re_2O_7 löst sich entgegen vorhandenen Literaturangaben (vgl. z.B. l.c.⁴) weder in Alkoholen, Äthern und Aminen noch in anderen organischen Lösungsmitteln ohne Zersetzung. Untersucht wurde z.B. das Lösungsverhalten in Äthanol, *t*-Butanol, Cyclohexanol, Diäthyläther, 1.4-Dioxan, Tetrahydrofuran, Piperidin, Pyridin, *n*-Dibutylamin, Dimethylsulfoxid, Nitromethan, Benzol und CCl_4 . In allen Fällen tritt beim Erhitzen mehr oder weniger rasche Reduktion des Re(VII) ein, das Oxid löst sich aber in keinem Fall unverändert. Auflösung unter Beibehaltung der Oxydationsstufe des Rheniums wird nur beobachtet, wenn nicht unter extremem Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wird, d.h. wenn die Bedingungen für die Umwandlung von Re_2O_7 in Perrheniumsäure gegeben sind. Dieser Befund wurde bestätigt, indem für die Lösungsversuche von vornherein kristalline „Perrheniumsäure“⁵ eingesetzt wurde.

Frequenz [cm^{-1}]	Frequenz [cm^{-1}]
1006 (m)	830 (st, breit)
985 (st)	800 (st, breit)
974 (st)	408 (m)
963 (st)	379 (st)
952 (st)	339 (st)
930 (st)	206 (m)
898 (st)	172 (st)
876 (st)	~ 160 (Sch, m)
857 (Sch, s)	

Tab. 1. IR-Spektrum von festem Re_2O_7 .

Das im Bereich zwischen 120 und 4000 cm^{-1} aufgenommene IR-Spektrum des festen Rhenium(VII)-oxids zeigt die in Tab. 1 zusammengefaßten Absorptionsbanden. Man erhält dieses Spektrum nur bei extremem Ausschluß von Wasser. Sind geringste Spuren Wasser anwesend, so zeigen sich im Spektrum im Bereich der Valenzschwingungen nur zwei sehr breite Banden bei ca. 800 und ca. 930 cm^{-1} ⁸, die bei Gegenwart weiterer Wasserspuren in das Spektrum der Perrheniumsäure⁹ übergehen. Das kürzlich von ULBRICHT und KRIEGSMANN¹⁰ angegebene Teilspektrum (oberhalb 400 cm^{-1}) stimmt mit dem von uns aufgenommenen sehr gut überein.

Die zwischen 1006 und 876 cm^{-1} liegenden Absorptionsbanden sind wahrscheinlich Phononen zuzuordnen, die im wesentlichen in den Bindungen endständiger $\text{Re}-\text{O}$ -Gruppen mit hohen π -Bindungsgraden lokalisiert sind. Die sehr breiten Banden bei 800 und 830 cm^{-1} sind dann entsprechend Schwingungen zuzuordnen, die im wesentlichen asymmetrische $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ -Brückenschwingungen darstellen. Die Banden zwischen 410 und 300 cm^{-1} ordnen wir Schwingungsformen zu, bei denen eine Deformation von endständigen $\text{O}-\text{Re}-\text{O}$ -Winkeln erfolgt. Es soll allerdings erwähnt werden, daß auch die Möglichkeit besteht, daß im Bereich um 400 cm^{-1} bei Vorliegen langer $\text{Re}-\text{O}$ -Abstände auch noch symmetrische $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$ -Valenzschwingungen liegen können. Die restlichen Banden können näherungsweise $\delta(\text{Re}-\text{O}-\text{Re})$ -Schwingungen zugeordnet werden. Diese vereinfachte Zuordnung ist jedoch nur schematisch. Eine Zuordnung unter Berücksichtigung aller Kopplungen ist lediglich bei vollständiger Kenntnis der Struktur und durch Aufnahme von Einkristall-IR- und Raman-Spektren mit polarisiertem Licht möglich (Faktorgruppenanalyse).

Weitere Aussagen über die wahrscheinliche Struktur des festen Re_2O_7 waren aus der Zusammensetzung der Gasphase über der Substanz zu erwarten. Das von uns aufgenommene Massenspektrum zeigt als Spezies mit dem höchsten m/e -Wert den sehr starken Peak des Re_2O_7 -Moleküliions (vgl. Tab. 2). Weiterhin treten noch weitere niedermole-

Spezies	relative * Häufigkeit	Spezies	relative * Häufigkeit
$\text{Re}^{\oplus}$	66	$\text{Re}_2^{\oplus}$	0,5
$\text{ReO}^{\oplus}$	125	$\text{Re}_2\text{O}^{\oplus}$	1
$\text{ReO}_2^{\oplus}$	330	$\text{Re}_2\text{O}_2^{\oplus}$	0,4
$\text{ReO}_3^{\oplus}$	560	$\text{Re}_2\text{O}_3^{\oplus}$	0,1
		$\text{Re}_2\text{O}_4^{\oplus}$	2
		$\text{Re}_2\text{O}_5^{\oplus}$	10
		$\text{Re}_2\text{O}_6^{\oplus}$	100
		$\text{Re}_2\text{O}_7^{\oplus}$	1000
		$\text{Re}_2\text{O}_5^{2\oplus}$	12
		$\text{Re}_2\text{O}_7^{2\oplus}$	4

Tab. 2. Ionen im Massenspektrum des Rhenium(VII)-oxids (Elektronenenergie 50 eV). * Angegeben ist die Summe der jeweils 2 bzw. 3 Isotopenpeaks.

⁴ R. D. PEACOCK, The Chemistry of Technetium and Rhenium, Elsevier, Amsterdam 1966.

⁵ Unter „Perrheniumsäure“ soll die von uns⁶ sowie von BRAUER und SLEATER⁷ beschriebene Substanz bezeichnet werden, die ein charakteristisches Debye-Scherrer-Diagramm zeigt. Die Struktur ist bisher noch nicht bekannt.

⁶ A. MÜLLER, W. RITTNER u. O. GLEMSE, Naturwissenschaften **53**, 361 [1966].

⁷ G. BRAUER u. G. SLEATER, Angew. Chem. **78**, 336 [1966].

⁸ Das käufliche Re_2O_7 der Fa. Fluka zeigt dieses Spektrum.

⁹ O. GLEMSE, A. MÜLLER, B. KREBS u. G. WAGNER, unveröffentlicht.

¹⁰ K. ULBRICHT u. H. KRIEGSMANN, Z. Chem. **7**, 244 [1967].

kulare Spezies auf, die schon von anderen Autoren bei der Verdampfung von ReO_3 und Rhenium unter oxydierenden Bedingungen gefunden worden waren¹¹.

Dieser Befund ist auch im Zusammenhang mit einer früher von uns durchgeführten Untersuchung über die Reaktion von Re_2O_7 mit H_2O wichtig¹². Damals konnten wir die Anwesenheit polymerer Spezies noch nicht ausschließen, wie sie z. B. bei CrO_3 ¹³, MoO_3 ¹⁴ und WO_3 ¹⁵ gefunden worden sind.

Für die Struktur des festen Re_2O_7 bestehen folgende Möglichkeiten: a) isolierte $\text{O}_3\text{ReOReO}_3$ -Doppeltetraeder in Analogie zur Struktur des OsO_4 , in der praktisch reguläre Tetraedermoleküle vorhanden sind¹⁶, oder b) eine zwei- oder dreidimensionale Verknüpfung von ReO_n -Polyedern (für n sind die Werte 4 bis 6 möglich) über Polyederecken, analog zu den Strukturen etwa des MoO_3 ¹⁷ (hier liegen allerdings auch Kantenverknüpfungen vor) oder des WO_3 ¹⁸. Kürzlich wurde von ULBRICHT und KRIEGSMANN¹⁰ eine Verknüpfung der Polyeder über Kanten in einer polymeren Kettenstruktur vorgeschlagen. Eine solche Struktur mit XO_2X -Brücken wäre in Analogie zu den Strukturen der formal ähnlichen Verbindungen einiger Hauptgruppenelemente: $(\text{F}_4\text{AsO}_2\text{AsF}_4)^{2-}$ ¹⁹, $(\text{F}_4\text{SbO}_2\text{SbF}_4)^{2-}$ ²⁰ und

$(\text{HO}_4\text{JO}_2\text{JO}_4\text{H})^{4-}$ ²¹. Die ersten Ergebnisse der Kristallstrukturbestimmung des Rheniumheptoxids, mit der wir uns z. Z. beschäftigen, zeigen jedoch, daß sämtliche Re—Re-Abstände in der Struktur mit Sicherheit über 3,5–3,6 Å liegen. Für eine Kantenverknüpfung von ReO_n -Polyedern wäre ein Abstand von maximal 2,8–3,0 Å zu erwarten. Die für die Hauptgruppenelemente As, Sb und J energetisch günstigen Strukturelemente lassen sich also nicht auf das Nebengruppenelement Rhenium übertragen.

In Tab. 3 sind einige thermodynamische Daten des Rheniumheptoxids mit denen der Oxide (d^0 -Konfiguration) der im PSE benachbarten Elemente verglichen. Die Werte des Re_2O_7 zeigen einen mehr oder weniger kontinuierlichen Übergang von denjenigen des MoO_3 und WO_3 zu den Werten des OsO_4 . Auffällig ist jedoch der im Verhältnis zum Schmelzpunkt relativ niedrige Siedepunkt und die relativ hohe Schmelzenthalpie (ähnliches gilt für Tc_2O_7).

Zusammenfassend ergibt sich also folgendes Bild: Die Unlöslichkeit des Re_2O_7 in allen Lösungsmitteln im Gegensatz zum OsO_4 macht eine polymere Struktur wahrscheinlich. Das gleiche ist aus dem außerordentlich bandenreichen IR-Spektrum zu folgern. Beim Vorliegen von isolierten $\text{O}_3\text{Re—O—ReO}_3$ -

	MoO_3	WO_3	Tc_2O_7	Re_2O_7	OsO_4
Struktur	Schichtengitter, über Kanten und Ecken verknüpfte Oktaeder	Verzerrte ReO_3 -Struktur, über Ecken verknüpfte Oktaeder	?	?	Molekülstruktur, isolierte Tetraeder
Schmelzpunkt [°C]	795,2	1473	119,5	300,3	40,1
Siedepunkt [°C]	1155	1800	310,6	360,3	130
Dampfdruck von 1 mm Hg bei °C	734	1300	124	215	3
Schmelzenthalpie ΔH_F [kcal/Mol]	12,6	15,0	16,6	15,8	3,4
Verdampfungsenthalpie ΔH_E [kcal/Mol]	33,0		16,3	17,7	9,4
Bildungsenthalpie ΔH_f^{298} [kcal/Mol]	– 178,0	– 200,2	– 266,0	– 295,9	– 91,7
Entropie S^{298} [cal/Mol · grd]	18,6	19,9	45,8	49,5	34,6

Tab. 3. Vergleich thermodynamischer Daten des Rhenium(VII)-oxids mit denen anderer Oxide der Übergangsmetalle (d^0 -Konfiguration)²².

¹¹ M. H. STUDIER, J. phys. Chem. **66**, 189 [1962]; G. A. SSEMONOW u. K. V. OWTSCHINNIKOW, Z. obsc. Chim. **35**, 1517 [1965]; K. RINKE, M. KLEIN u. H. SCHÄFER, J. less-common Metals [Amsterdam] **12**, 497 [1967].

¹² O. GLEMSER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF, Z. anorg. allg. Chem. **334**, 21 [1964].

¹³ H. SCHÄFER u. K. RINKE, Z. Naturforsch. **20b**, 702 [1965].

¹⁴ J. BERKOWITZ, M. G. INGRAM u. W. A. CHUPKA, J. chem. Physics **26**, 842 [1957].

¹⁵ J. BERKOWITZ, W. A. CHUPKA u. M. G. INGRAM, J. chem. Physics **27**, 85 [1957].

¹⁶ T. UEKI, A. ZALKIN u. D. H. TEMPLETON, Acta crystallogr. [Copenhagen] **19**, 157 [1965].

¹⁷ G. ANDERSSON u. A. MAGNÉLI, Acta chem. scand. **4**, 793 [1950].

¹⁸ G. ANDERSSON, Acta chem. scand. **7**, 154 [1953]; S. TANISAKI, J. phys. Soc. Japan **15**, 573 [1960].

¹⁹ H. DUNKEN u. W. HAASE, Z. Chem. **3**, 433 [1963].

²⁰ L. KOLDITZ, Mitteilungsbl. chem. Ges. DDR **13**, 38 [1966].

²¹ H. SIEBERT u. H. WEDEMAYER, Angew. Chem. **77**, 507 [1965].

Doppeltetraedern wäre ein einfacheres Spektrum zu erwarten. Die Morphologie der Kristalle (sehr dünne Tafeln $\perp$ [010]) spricht für eine Schichtstruktur. Erstaunlich bei einer polymeren Struktur sind jedoch der relativ hohe Dampfdruck und die Tatsache, daß in der Gasphase keine schwereren Spezies als Re_2O_7 vorhanden sind. Obwohl also im festen Zustand offenbar eine polymere Struktur mit $\text{Re}-\text{O}$ -Koordinationszahlen >4 vorliegen muß (eine nur aus tetraedrischen ReO_4 -Baupropen bestehende polymere Struktur ist mit der Stöchiometrie der Verbindung nicht vereinbar), scheint doch das Gitter zumindest an der Phasengrenzfläche unter Ausbildung der KZ 4 an allen Re-Atomen gegenüber einer Umhybridisierung am Re sehr instabil zu sein. Da das $\text{O}_3\text{Re}-\text{O}-\text{ReO}_3$ -Molekül die einzig mögliche Konfiguration der Verbindung ausschließlich mit tetraedrischer 4-Koordination darstellt, sollte unter dieser Voraussetzung die Bildung dieser Spezies außerordentlich begünstigt sein, und der hohe beobachtete Dampfdruck sowie die Zusammensetzung der Gasphase wird verständlich. Die hohe Schmelzenthalpie deutet darauf hin, daß sich auch schon beim Schmelzvorgang zum großen Teil kleine Bruchstücke bilden. Die Verdampfungsentropie ist allerdings mit 27,9 cal/grd Mol ebenfalls relativ hoch.

Im Zusammenhang mit den Lösungseigenschaften des Re_2O_7 erscheint auch die Identität der von NECHAMKIN, KURTZ und HISKEY²³ beschriebenen Additionsverbindung von Rheniumheptoxid und 1.4-Dioxan fraglich zu sein. Diese Verbindung fällt nach den Literaturangaben als kristalliner Festkörper der Zusammensetzung $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 3$ Dioxan aus einer Lösung des Oxids in Dioxan aus. Sie hat deshalb Bedeutung, weil sie das beste Ausgangsmaterial zur präparativen Darstellung von sehr reinem ReO_3 darstellt. Wie erwartet, löst sich Re_2O_7 keineswegs in 1.4-Dioxan, eine Additionsverbindung zwischen dem Oxid und Dioxan ist nicht existent. Die Reaktion verläuft dagegen glatt, wenn feste „Perrheniumsäure“⁵, oder Re_2O_7 in Gegenwart von etwas Wasser, an Stelle des Rheniumheptoxids eingesetzt wird. Die Säure löst sich sehr gut in Dioxan; aus der Lösung scheiden sich beim Abkühlen langsam farblose stark hygroskopische Kristalle ab.

Als Brutto-Zusammensetzung dieser kristallinen Substanz ergibt die Analyse $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2$ Dioxan²⁴. Die Verbindung schmilzt unter teilweiser Zersetzung im Bereich zwischen 95 und 105 °C und geht schon kurz oberhalb dieser Temperatur quantitativ in ReO_3 und gasförmige Produkte über (vgl. dazu l. c.²³). Die kristallographische Untersuchung von Einkristallen des $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2$ Dioxan mit Hilfe von Precession- und Weissenberg-equi inclination-Aufnahmen zeigte, daß die Substanz rhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1-D_2^4$ kristallisiert (beobachtete Auslöschungen: (h00) mit $h \neq 2n$, (0k0) mit $k \neq 2n$ und (00l) mit $l \neq 2n$).

Formelgewicht	696,5
Raumgruppe	$P2_12_12_1-D_2^4$
Gitterdimensionen	$a = 26,58 \pm 0,08 \text{ \AA}$ $b = 9,52 \pm 0,03 \text{ \AA}$ $c = 6,70 \pm 0,02 \text{ \AA}$
Volumen der EZ	$1695 \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (pyknometr.)	$D_4^{20} = 2,70 \text{ g/cm}^3$
Dichte (röntgenogr.)	$D_R = 2,73 \text{ g/cm}^3$

Tab. 4. Strukturdaten der Verbindung der formalen Zusammensetzung $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2$ Dioxan.

Die ermittelten Strukturdaten sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Aussagen über die Konstitution der Perrheniumsäure und des Wassers in der Verbindung sind schwierig. Im ^1H -Festkörper-Kernresonanzspektrum stört die Anwesenheit der CH_2 -Gruppen des Dioxans.

Das IR-Spektrum bis 300 cm^{-1} zeigt zunächst die Banden des Dioxans, die nur im Bereich der Ringvalenzschwingungen, die vorwiegend $\nu(\text{CO})$ -Charakter haben, etwas ($2-12 \text{ cm}^{-1}$) nach niederen Wellenzahlen verschoben sind. Daneben wurden Banden mit folgenden Absorptionsmaxima beobachtet: 3150 (breit, m), 2320 (breit, m), 1576 (m), 970 (m), 942 (Sch), 930 (sst), 824 (m), 511 (m), 420 (ss), 368 (st), 330 (m), 306 (m) cm^{-1} . Das Spektrum zeigt eindeutig, daß kein Komplex Re_2O_7 -Dioxan vorliegt, bei dem das Re_2O_7 -Gitter im wesentlichen erhalten bleibt. Die Lage der Banden im Bereich der OH-Valenzschwingungen bei 3150 und 2320 cm^{-1} zeigt, daß starke H-Brückenbindungen für die Stabilisierung des Komplexes verantwortlich sind. Möglicherweise deutet die Bande bei 1576

²² Die Zahlenwerte sind entnommen aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, II. Bd., 2. und 4. Teil, 6. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen 1960 und 1961.

²³ H. NECHAMKIN, A. N. KURTZ u. C. F. HISKEY, J. Amer. chem. Soc. 73, 2828 [1951].

²⁴ Diese Formulierung soll lediglich die analytische Zusammensetzung wiedergeben. Sie ist kein Strukturvorschlag.

cm^{-1} auf das Vorliegen von Kristallwasser hin. Weiterhin treten charakteristische Banden im Bereich der $\nu(\text{ReO})$ -Valenzschwingungen ($970 - 824 \text{ cm}^{-1}$) und im Bereich der $\delta(\text{ReO})$ -Schwingungen (368 bis 306 cm^{-1}) auf.

Die eindeutige Ermittlung der Struktur des $\text{Re}-\text{O}$ -Gerüsts muß einer Röntgenstrukturanalyse, die Aufklärung der Art der Wasserbindung einem ^1H -Festkörper-Kernresonanzspektrum mit perdeutertem Dioxan vorbehalten bleiben. Als sicher kann jedoch gelten, daß sehr starke H-Brücken zwischen OH-Gruppen des Re -Teils der Verbindung und Äther-Sauerstoffatomen des Dioxans der stabilisierende Faktor der Struktur sind. Das Vorliegen eines vollständigen Protonenüberganges unter Bildung positiver Oxoniumionen kann ausgeschlossen werden, da in diesem Fall das Spektrum des Perrhenat-Ions auftreten müßte.

Experimentelles

Das Re_2O_7 wurde in einer geschlossenen Apparatur durch Verbrennung von Re -Pulver im Sauerstoffstrom bei 400°C dargestellt. Alle Operationen mit der Substanz wurden unter strengem Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden scharf getrocknet.

Darstellung von $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2$ Dioxan: $2,0 \text{ g}$ feste Perrheniumsäure⁵ (hergestellt durch Eindunsten einer wäßrigen Lösung über P_2O_5) werden in 20 ml 1,4-Dioxan unter leichtem Erwärmen gelöst. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Lösung in praktisch quantitativer Ausbeute farblose Kristalle aus. Sie werden abfiltriert und mindestens 24 Std. im Vakuum über P_2O_5 aufbewahrt, da sie hartnäckig überschüssiges Dioxan festhalten. Die Substanz ist hygroskopisch. Alle Operationen mit der Substanz sollten deshalb im geschlossenen System vorgenommen werden.

Analyse: berechnet für $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_{13}\text{Re}_2)_n$: C $13,79$, H $2,89$, O $29,86$, Re $53,46$; gefunden (Mittelwerte): C $13,95$, H $2,94$, Re $52,9\%$.

Die IR-Spektren wurden mit einem Leitz-Spektrographen und einem Beckman IR 11-Gerät im Bereich zwischen 4000 und 120 cm^{-1} (Re_2O_7) bzw. zwischen 4000 und 300 cm^{-1} ($\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \cdot 2$ Dioxan) aufgenommen. Es wurden Nujol-Suspensionen zwischen KBr-Platten und Polyäthylenfolien verwendet. Das Massenspektrum des Re_2O_7 wurde mit einem Atlas CH 4-Gerät aufgenommen (Elektronenenergie 50 eV).

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER sehr für die großzügige Unterstützung unserer Arbeit. Herrn cand. chem. G. WAGNER danken wir für die Herstellung des Re_2O_7 . Herrn cand. phys. D. BÖHLER für die Aufnahme des Massenspektrums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die zur Verfügung gestellten Hilfsmittel.