

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN-Hannover, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Darmstadt, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg i. Pr., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Berlin, A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Münster i. W., C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden und Göttingen, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen

Band 233

BIBLIOTEKA Mit 132 Abbildungen im Text
Instytut Chemii
Uniwersytecki Politechniki
we WROCLAWIU



1

9

3

7

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Über die Beziehungen des Rheniums zum Kohlenstoff

Von W. TRZEBIATOWSKI

Unsere Kenntnisse über das Verhalten des Rheniums gegenüber Kohlenstoff sind noch als recht bescheiden anzusehen. Die ersten röntgenographischen Untersuchungen ergaben, daß beim Sintern und Durchschmelzen von Preßlingen aus Rheniumpulver mit Kohle, sowie beim Glühen von Rheniumaufwachsdrähten in Kohlenwasserstoffatmosphäre keine Anhaltspunkte für eine Carbidbildung zu finden waren und bloß eine vorübergehende Sprödigkeit der Probe zu konstatieren war¹⁾. Andererseits wurde aber mitgeteilt, daß Rhenium bei 470° die Reaktion $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ zu katalysieren vermag, woraus auf eine Carbidbildung geschlossen wurde²⁾. Weiter sind nur noch negative Resultate, das Methangleichgewicht am Rheniumpulver einzustellen, bekannt³⁾.

Da Rhenium ein den typischen Carbiddbildnern, wie Mangan und Wolfram, nahe verwandtes Element ist, schien es angebracht, eine Reihe von systematischen Kohlungsversuchen anzustellen, um den Sachverhalt, welcher, wie ersichtlich, noch recht zweifelhaft erscheint, näher aufzuklären.

Diese Aufkohlungsversuche wurden aus der Gasphase mittels Methan bzw. Kohlenoxyd vorgenommen und die Reaktionsprodukte röntgenographisch nach der Pulvermethode bzw. durch Präzisionsaufnahmen nach den Rückstrahlmethoden näher untersucht.

Versuchsanordnung

Als Ausgangsmaterial diente Rheniumpulver, bezogen von den „Ver. Chem. Fabriken“ zu Leopoldshall. Die Versuche wurden im elektrischen Heizdrahtwiderstandsofen bzw. im TAMMANN'schen Kohlerohrkurzschlußofen in dem Temperaturintervall von 300—2200° vor-

¹⁾ C. AGTE, H. ALTERTHUM, K. BECKER, G. HEYNE, K. MOERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 129.

²⁾ H. TROPSCH u. R. KASSLER, Ber. 63 (1930), 2149.

³⁾ R. SCHENCK, F. KURZEN u. H. WESSELKOCK, Z. anorg. u. allg. Chem. 203 (1931), 159.

genommen. Die Temperatur wurde in üblicher Weise mittels Thermo-
element oder Mikropyrometer kontrolliert und konnte im ersten Falle
mittels eines Temperaturreglers innerhalb 10° konstant gehalten
werden. Als Methan kam natürliches Erdgas von Daszawa in An-
wendung¹⁾. Es besitzt einen Gehalt von 97,92% Methan, 1,02%
höherer Kohlenwasserstoffe, 1,01% Stickstoff und 0,03% Kohlen-
dioxid. Der Stickstoffgehalt erwies sich als belanglos, da besondere
mit reinem Stickstoff in dem gesamten Temperaturintervall aus-
geführte Versuche nicht den geringsten Einfluß, wie röntgenographisch
festgestellt wurde, auf das Rheniummetall ausübten. Kohlenoxyd
wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure
auf Natriumformiat gewonnen und mittels konz. Schwefelsäure und
Phosphorpentaoxyd getrocknet. Die Strömungsgeschwindigkeit be-
trug in beiden Fällen etwa 200–300 cm³/Stunde.

Für die röntgenographischen Untersuchungen stand eine Röntgen-
apparatur des „Seemannlaboratoriums“ zur Verfügung. Pulver-
aufnahmen wurden mit einer gewöhnlichen zylindrischen Kamera von
57,6 mm Durchmesser ausgeführt. Für die Rückstrahlaufnahmen
kam eine Universalkamera von SAUTER (planer Film) bzw. eine sym-
metrische Fokussierungskamera²⁾ von 86,3 mm Durchmesser in An-
wendung. Der Radius beider Kammern sowie der Präparat-Filmabstand
wurden durch Aufnahmen mit Diamantpulver als Eichstoff³⁾ fest-
gesetzt.

I. Kohlungsversuche mit CH₄

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammen-
gestellt. Zuvor wurde aber eine Bestimmung der Gitterkonstanten
des reinen Rheniums vorgenommen. Wie Versuch 1 und 2 beweisen,
haben vakuumgeglühtes Rhenium wie auch das mit Wasserstoff be-
handelte Präparat genau dieselben Gitterkonstanten, welche mit den
von W. STENZEL und J. WEERTS⁴⁾ angegebenen (extrapolierten)
Werten für $a = 2,7553$, $c = 4,4493$, $c/a = 1,6148$ gut übereinstimmen.
Das beweist, daß Rhenium keinen Wasserstoff in sein Gitter auf-
zunehmen vermag, wie das z. B. beim Molybdän⁵⁾ angenommen wird.

Die weiteren Versuche (3–8) zeigen nun, daß von etwa 800° an
Methan im Rhenium eine Veränderung hervorruft. Besondere Pulver-

¹⁾ Ich verdanke einen Vorrat des Erdgases und die Analysenwerte der
Freundlichkeit des Herrn Prof. ST. PILAT.

²⁾ H. SEEMANN, Physikal. Ztschr. 33 (1932), 755.

³⁾ W. TRZEBIATOWSKI, Roczniki Chemii 17 (1937), 1.

⁴⁾ W. STENZEL u. J. WEERTS, Z. Kristallogr. 84 (1932), 20.

⁵⁾ A. WESTGREN u. G. PHRAGMÈN, Z. anorg. u. allg. Chem. 156 (1926), 29.

Tabelle 1

Ni-K-Strahlung

Rückstrahlaufnahmen

 a — errechnet aus (10 $\bar{1}$ 5) und (12 $\bar{3}$ 2) c — errechnet aus (10 $\bar{1}$ 5) und (12 $\bar{3}$ 1)

Vers.- Nr.	CH ₄ -Behandl.		Befund	Abmessungen d. Re-Gitters			Bemerkungen
	Temp. °	Zeit Std.		a	c	c/a	
1	—	—	—	2,7548	4,4484	1,6147	Re 1300° vakuum- geglüht. Fok.-Kam. Re 1200° in H ₂ geglüht. Fok.-Kam.
2	—	—	—	2,7546	4,4480	1,6151	
3	500	120	Re-Gitter	2,754	4,448	1,615	Planer-Film
4	800	24	„	2,775	4,453	1,604	Präparat-Film
5	1000	8	„	2,773	4,452	1,605	Abstand = 57 mm
6	1100	2	„	2,775	4,452	1,604	Abstand = 57 mm
7	1300	2	„	2,774	4,452	1,605	Abstand = 57 mm
8	2200	2	„	2,7753	4,4524	1,6040	Fokussierungskam.

aufnahmen beweisen, daß die CO-Einwirkung zwar nicht zur Ausbildung eines Carbides führt, jedoch das Re-Gitter in charakteristischer Weise aufgeweitet wird. Diese Aufweitung stammt von einer Kohlenstoffaufnahme her. Die Basis des hexagonalen Elementarkörpers wird durch dieselbe stärker beeinflußt wie die Höhe. In derselben Weise ändern sich auch die Abmessungen des hexagonalen Elementarkörpers des Molybdäncarbides (Mo₂C) beim steigenden Kohlenstoffgehalte¹⁾. Von etwa 1000° an erfolgt am Re-Pulver eine reiche Kohlenstoffabscheidung in Form des Glanzkohlenstoffes. Der Gehalt des in fester Lösung sich befindenden Kohlenstoffes (aus Versuch 7) wurde durch Bestimmung des Gesamtkohlenstoffes (übliche Verbrennung im Sauerstoffstrom und volumetrische CO₂-Bestimmung) und des gelösten Kohlenstoffes (Auflösen in HNO₃, 1:4, Abfiltrieren des freien ungelöst gebliebenen Kohlenstoffes und Verbrennung desselben) als Differenz beider Werte zu 17,5—16,6 = 0,9% bestimmt. R. SCHENCK, F. KURZEN und H. WESSELKOCK²⁾ fanden in ihrem monatelang mit CH₄ behandelten Präparat 1,2% C.

Aus den vorstehenden Versuchen ergibt sich nochmals, daß Rhenium ein hochtemperaturbeständiges Carbid nicht zu bilden vermag. Es bleibt aber weiter noch die Frage offen, ob event. nicht ein instabiles Carbid gebildet werden kann. Für die Nachforschungen nach einer derartigen Verbindung wurden die nach obiger Zusammenstellung nur wenig Hoffnungen versprechenden Versuche abgebrochen und weitere Untersuchungen mit Hilfe der Kohlenoxydspaltung eingeleitet.

¹⁾ A. WESTGREN u. G. PHRAGMÈN, l. c.

²⁾ R. SCHENCK, F. KURZEN u. H. WESSELKOCK, l. c.

II. Kohlungsversuche mit CO

Die katalytische Zersetzung des Kohlenoxydes in Anwesenheit von Metallen ist bereits der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die mitunter zur Ermittlung neuer Carbide in dem Bodenkörper geführt haben¹⁾. Auch H. TROPSCH und R. KASSLER²⁾ vertreten die Ansicht, daß der CO-Zerfall an ihrem Rhenium-Kupfer-Katalysator bei 470° unter der Bildung eines Rheniumcarbides verlaufen soll, was aber noch nicht als bewiesen gelten darf³⁾.

Tabelle 2

Ni-K-Strahlung
Pulveraufnahmen sofern
nichts anderes vermerkt

α = Re-Gitter
 β = neue Phase

Rhenium: $a = 2,755$
 $c = 4,448$
 $c/a = 1,615$

Vers.- Nr.	Rhenium	CO-Behandl.		Befund	Abmessungen des Re-Gitters ⁴⁾			Bemerkungen
		Temp. ° C	Zeit Stdn.		a	c	c/a	
1	Anlieferungszustand	300	150	α	2,75	4,45	1,62	Keine Einwirkung
2a	„	470	150	α	2,79	4,45	1,59	
2b	„	470	150	α	2,75	4,45	1,62	Andere Partie von 2a
3	Red. H ₂ bei 800°	450	400	α	2,79	4,46	1,60	
4	„ H ₂ „ 800°	600	300	α	2,75	4,45	1,62	
5	„ H ₂ „ 1200°	600	320	α	2,786	4,457	1,600	
6a	Anlieferungszustand	600	500	$\alpha + \beta$	2,78	4,45	1,60	
6b	„	600	500	$\alpha + \beta$	2,77	4,45	1,60	Bei 1200° 12 Stdn. getemp.
7a	Red. H ₂ bei 800°	800	100	α	2,785	4,457	1,601	
7b	„ H ₂ „ 800°	800	100	α	2,776	4,451	1,603	Bei 1200° 12 Stdn. getemp.
8a	„ H ₂ „ 800°	1100	24	α	2,799	4,460	1,593	
8b	„ H ₂ „ 800°	1100	24	α	2,779	4,455	1,603	Bei 1200° 15 Stdn. getemp.
9	„ H ₂ „ 1200°	1250	16	α	2,752	4,450	1,620	Keine Einwirkung
10a	Re*) aus NH ₄ ReO ₄	600	215	α	2,789	4,457	1,598	*) Re teilweise rekristallisiert
10b	Re „ NH ₄ ReO ₄	600	412	α	2,790	4,460	1,598	Fortsetzung von 10a, gesamte Zeit
10c	Re „ NH ₄ ReO ₄	600	412	α	2,778	4,456	1,604	10b — bei 1200° 15 Stdn. getempert
11	Re „ NH ₄ ReO ₄ + Al ₂ O ₃ · xH ₂ O	600	550	$\beta + \alpha +$ Al ₂ O ₃	stark verwäsch. Interf.			
12a	Re aus NH ₄ ReO ₄	600	615	α	2,793	4,465	1,599	Äußerlich unverändert
12b	Re „ NH ₄ ReO ₄	600	615	$\beta + \alpha$	—	—	—	Mit Kohlenstoff vermischt
12c	Re „ NH ₄ ReO ₄	600	615	$\alpha + \beta?$	2,775	4,452	1,604	12a — bei 1200° 15 Stdn. get. ⁵⁾
12d	Re „ NH ₄ ReO ₄	600	615	$\beta + \alpha$	—	—	—	12b — bei 1200° 15 Stdn. get.
12e	Re „ NH ₄ ReO ₄	600	615	α	2,772	4,450	1,605	12b — bei 1600° 2 Stdn. get.
12f	Re „ NH ₄ ReO ₄	600	615	α	2,779	4,458	1,604	12b — bei 2200° 1 Stde get.

¹⁾ G. GLUND, K. V. OTTO u. H. RITTER, Ber. 62 (1929), 2483; U. HOFFMANN u. E. GROLL, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 414; H. TUTIYA, Se. Papers Inst. phys. Chem. Res. Tokio 10 (1929), 19; H. BAHR u. V. JESSEN, Ber. 66 (1933), 1238.

²⁾ l. c.

³⁾ C. AGTE u. Mitarbeiter, l. c.

⁴⁾ Die Gitterkonstanten wurden je nach der Güte der Interferenzen aus verschiedenen Linien errechnet.

⁵⁾ Fokussierungs-Kamera.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt (aus Raumersparnis ist nur ein Teil derselben wiedergegeben). Eine Kohlenstoffaufnahme unter Aufweitung des Re-Gitters wird bei 470° nach 150 Stunden beobachtet. Es erwies sich aber bald, daß der Zustand des Re-Metalls, welches der Kohlung ausgesetzt wird, für den Verlauf der Reaktion von grundlegender Bedeutung ist. An dem Re-Pulver, welches im Anlieferungszustande benutzt wurde, verläuft die Kohlenstoffaufnahme bei 470° träge und setzt stellenweise (Versuch 2a und b) überhaupt aus. Da die letzten Interferenzen (10 $\bar{1}$ 5) und (12 $\bar{3}$ 2) im Pulverdiagramm stark verwaschen auftreten und das Pulver selbst ein tiefschwarzes Aussehen besitzt, kann ungenügende Feinkörnigkeit nicht in Betracht kommen. Deshalb wurde das Re-Metall bei 800° mit sauerstofffreiem Wasserstoff nachreduziert, wobei es etwas grobkörniger wurde. Aber auch dieses Metall versagte in einem Versuche (Versuch 4) bei 600°. Andererseits nahm grobkristallines Material (bei 1200° reduziert) ohne weiteres bei 600° Kohlenstoff auf (Versuch 5), während eine andere Probe (feinkörniges Material im Anlieferungszustande) bei derselben Behandlung nicht nur eine Aufweitung des Re-Gitters zeigte, sondern auch Interferenzen, welche einer neuen Phase angehören (Versuch 6).

Aus diesen Versuchen kann der Schluß gezogen werden, daß bei grobkörnigen Präparaten höchstens eine Aufweitung des Re-Gitters erfolgt, dagegen konnte in solch einem Falle niemals die Bildung der neuen Phase in nennenswerten Mengen bemerkt werden. Die letzte kann dagegen aus genügend feinkörnigem „aktiven“ Re-Material entstehen. Um sich von diesem unliebsamen Umstand, welcher den Ausgang jedes Versuches in Frage stellte, zu befreien, wurden besondere Re-Präparate hergestellt, die einerseits genügend feinkörnig, andererseits frei von jeden Beimengungen sind. Insbesondere können Alkalien stören, die in dem aus KReO₄ hergestellten Metall stets nachzuweisen sind. Als Ausgangsmaterial kommt besonders Ammoniumperrrhenat in Frage, welches auch leicht zu Metall zu reduzieren ist¹⁾. Das handelsübliche Metall wurde also in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure eingedampft und nach Verdünnen mit Ammoniak neutralisiert. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade scheidet sich NH₄ReO₄ aus. Benutzt wurden nur die ersten Fraktionen. Dieses Ammoniumperrrhenat wird schon von etwa 200° an vom Wasserstoffe reduziert, jedoch verläuft die Reduktion noch nicht quantitativ. Die Reduktionstemperatur wurde also stufenweise gesteigert (sauer-

¹⁾ J. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 1.

stofffreier, scharf getrockneter Wasserstoff) bis Gewichtskonstanz erreicht wurde. Pulveraufnahmen derartig richtig behandelter Re-Präparate zeigen die letzten Interferenzen nicht mehr, ein Anzeichen ihrer besonderen Feinkörnigkeit. Leider konnte manchmal bei der Reduktion ein Kornwachstum nicht vermieden werden, was bei dieser Aktivität und Reinheit des Präparates nicht verwunderlich ist. Derartige Re-Präparate, die im Pulverdiagramm Anzeichen der letzten Interferenzen besitzen, stellen im Voraus das Gelingen des Kohlungsversuches (d. h. die Bildung der neuen Phase) in Frage (Versuch 10). Andernfalls können nach der Behandlung bei 600° mit CO die Interferenzen der neuen Phase beobachtet werden und außerdem erfolgt dabei stets eine Abscheidung von praktisch amorphem Kohlenstoff (Vers. 12b). Allerdings muß bemerkt werden, daß nebenbei immer noch nicht umreagiertes Re-Metall nachzuweisen ist.

Um die Aktivität des Rheniumpräparates möglicherweise noch zu erhöhen, wurden einige Versuche gemacht, Rhenium in Form eines Mischkatalysators zur Aufkohlung zu verwenden. Nach mehreren Vorversuchen erwies sich alkalifreies Aluminiumhydroxyd (MERCK) dazu noch am meisten geeignet, da es im Pulverdiagramme wenig Interferenzlinien liefert. Zu diesem Zwecke wurden z. B. 0,518 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit einer Lösung von 0,481 g NH_4ReO_4 innig gemischt, getrocknet und in üblicher Weise reduziert. Das Präparat hatte danach ein tiefschwarzes Aussehen. Die Bildung der neuen Phase gelang an diesen Präparaten stets, ein weiteres Anzeichen dafür, daß es sich um eine Oberflächenreaktion handelt. Leider waren aber die Interferenzlinien in diesem Falle sehr diffus, und eine gewisse Menge von Re-Metall war auch noch immer nachzuweisen, so daß dieser Versuch keine weiteren Vorzüge mit sich brachte (Versuch 11).

An allen diesen Beispielen ist festzustellen, daß das Re-Gitter durch die CO-Behandlung stärker aufgeweitet wird als bei der CH_4 -Einwirkung (vgl. Tabelle 1 und 2). Das gilt bis 1100° . Bei 1250° sind die Gleichgewichtsverhältnisse derart ungünstig gelegen, daß eine Aufkohlung nicht mehr stattfindet (Versuch 9). Weiter muß noch hervorgehoben werden, daß, wenn die Proben bei 1200° (in evakuierten und zugeschmolzenen Quarzröhrchen) oder noch höheren Temperaturen ausgesetzt wurden, die Gitterkonstanten stets eine Verkleinerung erleiden, und zwar auf den Wert, der bei der Aufkohlung mit Methan im ganzen Temperaturgebiete (bis 2200°) erreicht wird. Man könnte event. vermuten, daß oberhalb 1100° eine Umwandlung stattfindet.

Wie bereits mehrmals betont wurde, kann bei besonders günstigen Umständen die CO-Behandlung zur Entstehung eines neuen Bodenkörpers führen, dessen Interferenzen das Pulverdiagramm aufweist. Man darf wohl annehmen, daß es sich um eine Carbidgephase handelt, denn sie ist auch bei 1100° nicht flüchtig, Carbonylverbindungen scheiden also aus, und Rhenium selbst ist zu edel, um eine Oxydation durch CO zu befürchten.

Das Interferenzbild dieser Carbidgephase fällt stets stark diffus aus. Eine Temperung bei 1100° hilft nichts, im Gegenteil verschlechtert eher das Bild. Die Interferenzen ließen sich auch nicht zur Zeit nach den HULL'schen Kurven beziffern, obwohl ihre Anordnung keinen Anschein einer niedrigen Symmetrie erweckt. Einige wichtigere von ihnen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3
Interferenzen der Carbidgephase Re_xC
Ni-K-Strahlung — Mn-Filter

Intensität	$\sin^2 \Theta$	Intensität	$\sin^2 \Theta$
stark	0,1771	mittel	0,5182
mittel	0,3422	stark	0,7990
stark	0,4570		

Die Reaktion selbst verläuft, wie dies schon hervorgehoben wurde, mit großen Schwierigkeiten. In der Regel (Versuch 12) hat das ausgebreitete Re-Pulver nur in etwa $\frac{1}{3}$ Schiffchenlänge reagiert, wie dies sofort aus der Schwärzung (Kohlenstoffabscheidung) zu erkennen ist (Versuch 12b). Der Rest weist nur das aufgeweitete Re-Gitter auf (Versuch 12a). Deshalb sind auch Analysen schwer auszuführen (es standen nur kleine Re-Mengen zur Verfügung) und wegen des Gehaltes an freiem Re schwer zu deuten¹⁾. Eine Probe (Versuch 12b) wies einen Gesamtkohlenstoffgehalt von 4,9% C auf. Der andere Teil (Versuch 12a) 1,0% C, welcher dem sich in fester Lösung befindenden Anteil entspricht.

Um die Temperaturbeständigkeit dieses Re-Carbides zu überprüfen, wurde es zuerst bei 1100° getempert (Versuch 12d). Diese Behandlung hielt es ohne besondere Veränderungen aus. Eine weitere Probe wurde nun in einem Mikro-Kohle-Tiegel unter einer starken Decke von allerreinstem Erdgasruß zusammengepreßt und bei 1600° im TAMMANN-Ofen 2 Stunden lang geglüht (Versuch 12e). Die Röntgenanalyse ergab darauf keine Spur des Carbides, nur das üblich

¹⁾ Weitere Versuche zur Klärung dieser Umstände werden angestellt.

aufgeweitete Re-Gitter. Auf dieselbe Weise wurde der Versuch bei 2200° während einer Stunde und mit demselben Erfolg wiederholt. Vielleicht steht die vermutete Umwandlung oberhalb 1100° (vgl. S. 381) mit dem Zerfall des Re-Carbides im Zusammenhange.

Aus den obigen Darlegungen ist es ersichtlich, daß Rhenium in seinem Verhalten gegenüber dem Kohlenstoff eine Mittelstellung zwischen dem typischen Carbiddbildner Wolfram und dem Osmium einnimmt. Von dem letzteren ist es bekannt¹⁾, daß es keine Carbide zu bilden vermag. Einige orientierende Versuche, Osmiumpulver mit Methan bei 1200 bzw. 2200° aufzukohlen, sind nach röntgenographischer Kontrolle des Bodenkörpers gescheitert. Gleichzeitig konnte aber festgestellt werden, daß Osmium im Gegensatz zu Rhenium nicht imstande ist, Kohlenstoff in sein Gitter aufzunehmen, da letzteres nicht die geringsten Änderungen aufwies. Mangan, das Element derselben Nebengruppe, ist aber, wie bekannt²⁾, befähigt, einerseits Kohlenstoff zu lösen, anderseits auch ein beständiges Carbid (Mn_3C) zu bilden.

Dem Vorstand des „Fundusz Kultury Narodowej“ spreche ich für die Bereitstellung der Mittel zur Anschaffung der Röntgenanlage wie auch des Niederspannungstransformators zum Betrieb des TAMMANN-Ofens meinen besten Dank aus.

Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß bei der Behandlung des Rheniums mit Methan im Temperaturintervall von 800—2200° eine Aufkohlung des Rheniums stattfindet, wobei etwa 1% C in das Re-Gitter unter Aufweitung desselben aufgenommen werden, eine Carbiddbildung aber nicht erfolgt.

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Rheniummetall stellte sich heraus, daß der Kohlungseffekt stark von der Aktivität des Re-Pulvers abhängt. Grobkörnigeres Re-Pulver ist bei dieser Behandlung im Temperaturintervall von 450—1100° nur imstande, Kohlenstoff in sein Gitter aufzunehmen, wobei die Aufweitung desselben allerdings stärker ausfällt als bei der Methaneinwirkung. Diese Aufweitung geht beim Tempern der Proben oberhalb 1100° wieder auf den kleineren Wert zurück.

Aktives Rhenium, nach besonderer Vorschrift hergestellt, ergibt bei der Einwirkung des Kohlenoxydes bei 470 bzw. 600° eine neue

¹⁾ H. MOISSAN, Compt. rend. 123 (1896), 16; 142 (1906), 189.

²⁾ R. VOGEL u. W. DÖRING, Arch. Eisenhüttenwesen 9 (1935), 247.

Phase, die als Rheniumcarbid angesprochen wird. Letztere ist temperaturunbeständig, da sie bei 1600° vollständig zersetzt wird. Als Zersetzungsprodukt wird bei 1600°, wie auch bei 2200° Re-Metall mit einer der Methaneinwirkung entsprechenden Gitteraufweitung nachgewiesen.

Rhenium nimmt also in seinem Verhalten gegenüber dem Kohlenstoffe eine Mittelstellung zwischen dem Wolfram und dem Osmium ein. Letzteres vermag nicht nur, wie nochmals festgestellt, kein temperaturbeständiges Carbid zu bilden, sondern auch keine röntgenographisch nachweisbare Kohlenstoffmengen in fester Lösung aufzunehmen.

Lwów (Lemberg), Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1937.