

schwer löslich. Es krystallisiert aus Essigester in flachen Nadeln vom Schmp. 212—213°.

Das Tetrachlororchinolin bildet eine mit Wasserdampf sehr schwer flüchtige Substanz, die in Wasser unlöslich ist und aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 158° krystallisiert. Es wurde nicht näher untersucht.

2.67 cg Subst.: 8.025 g AgNO<sub>3</sub>-Lösung (1 g = 0.1768 cg Cl).

C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>NCl<sub>4</sub>. Ber. Cl 53.14. Gef. Cl 53.14.

## 92. Erich Tiede und Hans Lemke: Darstellung und Detektorwirkung der Sulfide von Wolfram, Molybdän und Rhenium.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Januar 1938.)

Die physikalisch auch heute noch nicht völlig geklärte Eigenschaft gewisser natürlicher Mineralien und künstlich dargestellter Verbindungen, hochfrequente elektrische Schwingungen aufzunehmen und bei geeigneter Anordnung durch unipolare Leitung gleichzurichten, ist auch ein Problem der präparativen Chemie. Die chemischen Arbeiten sind nicht allzu zahlreich, die die Abhängigkeit des „Detektoreffektes“ vom Aufbau der an sich geeigneten Systeme behandeln. Im Arbeitskreis des einen von uns haben A. Schleede und H. Buggisch<sup>1)</sup> und ferner G. Brückmann<sup>2)</sup> besonders an natürlichen und synthetischen Sulfiden des Bleis solche Untersuchungen angestellt.

In der vorliegenden Arbeit<sup>3)</sup> haben wir die Sulfide von Wolfram, Molybdän und Rhenium unter Benutzung mineralsynthetischer und topochemischer Methoden untersucht und als wichtigstes Ergebnis festgestellt, daß Wolframdisulfid, von dem, soweit wir ermittelt haben, Detektorwirkung noch nicht bekannt war, sich bei Innehaltung bestimmter präparativer Bedingungen vorzüglich eignet, während Rheniumdisulfid sich als inaktiv erwiesen hat; vom Molybdändisulfid war Detektoreignung bekannt. Hier konnten wir die näheren chemisch wichtigen Bedingungen studieren.

Unsere Versuche bestätigen auch, daß die Ausbildung geeigneter guter Krystallflächen von besonderer Bedeutung für das Zustandekommen der physikalischen Effekte ist. Hier sei namentlich auf die Vergoldungsversuche beim Molybdänsulfid hingewiesen. Phosphoreszenzchemische Gesichtspunkte der Wirkung kompliziert zusammengesetzter Systeme auch beim Detektoreffekt konnten wir, wie früher schon beim Bleisulfid, auch bei den neu untersuchten Sulfiden nicht feststellen.

### Die Darstellung von Molybdänsulfid.

Das Molybdändisulfid kommt in der Natur als Molybdänglanz vor. Die oft aus großen, zusammenhängenden, metallisch glänzenden Stücken be-

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **161**, 85 [1927]; Physik. Ztschr. **28**, 174 [1927].

<sup>2)</sup> Kolloid-Ztschr. **65**, 1 u. 148 [1933].

<sup>3)</sup> vergl. die Dissertat. von Hans Lemke, „Mineralsynthetische und topochemische Präparation der Sulfide von Molybdän, Wolfram, Rhenium und Osmium unter besonderer Berücksichtigung ihrer Detektoreigenschaften“, Berlin 1936.

stehenden Molybdänite sind praktisch reines Disulfid. Das Schichtengitter ist so gut ausgebildet, daß sich papierdünne Häute abspalten lassen. — Die Versuche über die künstliche Herstellung des Molybdändisulfids erstrebten die Gewinnung von Präparaten mit möglichst unterschiedlicher Kristallgröße.

1) Darstellung von klein- und mittelgroßkristallisiertem Molybdändisulfid durch Schmelze: Als Grundlage diente das Verfahren von M. Guichard<sup>4)</sup>: 7.5 g Kaliumcarbonat wurden mit 15.5 g Schwefelblumen innig verrieben und 10 g Molybdänsäure dazugemengt. Die Mischung wurde 4 Stdn. in einem unglasierten Porzellantiegel bei 950° in einem elektrischen Ofen geglüht. Während der ganzen Zeit wurde Schwefelwasserstoff durch den durchlochten Deckel eingeleitet. Da bei der angewandten Temperatur die Masse keinen ausgesprochenen Schmelzprozeß durchmacht, sondern nur bis zu einem gewissen Grade sintert, konnte je nach Kristallgröße des Ausgangsmaterials ( $\text{MoO}_3$ ) ein verschieden groß kristallisiertes Endprodukt ( $\text{MoS}_2$ ) erhalten werden. Der Vorgang in der Schmelze besitzt also topochemischen Charakter. Die Herstellung von Molybdäntrioxyd in großen, spitzen Nadeln geschah durch Schmelzen des feinkristallisierten Oxydes im bedeckten Tiegel und Erstarrenlassen der rotglühenden Flüssigkeit. Die Sulfidschmelze wurde mit Wasser behandelt, wobei sich eine blutrote Lösung von Kaliumsulfomolybdat, Kaliumpolysulfid und, je nach Größe des angewandten Ausgangsmaterials, ein feinkristallisierter grauer, bzw. ein mittelgroßkristallisierter grau-bläulich glänzender Bodenkörper von Molybdändisulfid ergab. Nach dem Dekantieren bis zur Farblosigkeit der Lösung wurde filtriert und nochmals gewaschen. Dann wurde bei 200° im Stickstoffstrom getrocknet. Die Analysen ergaben einen Molybdängehalt von 59.1% (theor. 60.0%).

2) Darstellung von großkristallisiertem Molybdändisulfid durch Schmelze und Sublimation. Dieser Teil der Versuche erstrebte die Darstellung eines kristallisierten Materials, das den natürlichen Molybdänglanzen möglichst weitgehend nahekam. Es gelang durch Änderung der Versuchsbedingungen von 1) Kristallblättchen bis zu 10 qmm Oberfläche zu gewinnen.

Eine innige Mischung von 25 g Molybdäntrioxyd, 40 g Schwefelblumen und 20 g Kaliumcarbonat wurde in einem unglasierten Porzellanröhrentiegel (190 mm Länge, 34 mm Durchmesser), der mit einem durchlochtem Asbestdeckel verschlossen war, im senkrecht stehenden Silitstabofen auf 600—700° erhitzt, bis die Reaktion beendet und der überschüssige Schwefel herausgebrannt war. Dann wurde unter Einleiten von Schwefelwasserstoff 20 Stdn. bei 1400° weitererhitzt. Nach dem Abkühlen befanden sich im oberen Teil des Tiegels sublimierte, sehr große, stahlblau glänzende Blättchen (Ausb. 0.5 g). Die Analyse ergab den genauen Molybdänwert (60.0%). Die Schmelze im unteren Teil des Tiegels wurde, wie unter 1) angegeben, weiterbehandelt. Das sich ergebende Produkt war großkristallin mit starkem metallischen Glanz und bestand aus Blättchen von etwa 5—10 qmm Größe. Die Analyse ergab einen Molybdängehalt von 59.7%.

<sup>4)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **129**, 1239 [1899]; Ann. Chim. Phys. [7] **23**, 552 [1901].

### Die Darstellung von Wolframdisulfid.

1) Darstellung von feinkristallisiertem Wolframdisulfid durch thermische Vereinigung der Elemente im Schwefelwasserstoffstrom: Eine Mischung von 92 g Wolfram-Metallpulver und 35 g Schwefelblumen wurde in einem Röhrentiegel auf die gleiche Weise, wie bei der Darstellung des grobkristallisierten Molybdändisulfids beschrieben, bei 600° zur Vereinigung gebracht. Danach wurde unter Einleiten von Schwefelwasserstoff die Temperatur 7 Stdn. bei 1450° gehalten. Es wurde so ein feinkristallines, blaugrau glänzendes, vollkommen reines Wolframdisulfid gewonnen.

2) Darstellung von grobkristallisiertem Wolframdisulfid durch Schmelze und Sublimation: Unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung des grobkristallisierten Molybdändisulfids wurde aus einer Mischung von 33 g Wolframsäure, 40 g Schwefelblumen und 15 g Kaliumcarbonat nach 15-stdg. Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom bei 1400° ein sublimiertes, metallisch glänzendes, reines Wolframdisulfid in großen Kristallen mit deutlicher 6-eckiger Kantenausbildung erhalten.

### Die Darstellung von Rheniumdisulfid.

Für die Darstellung des Rheniumdisulfids wurden verschiedene Verfahren, die thermische Zersetzung des Heptsulfids und die thermische Vereinigung der Elemente im Vakuum benutzt. Es wurde versucht, das Rheniumdisulfid ähnlich dem Molybdändisulfid durch Schmelze zu gewinnen. Es ergaben sich jedoch hierbei Schwierigkeiten, deren Lösung weiterer Arbeit vorbehalten werden soll. Auch die thermische Vereinigung der Elemente im Schwefelwasserstoffstrom bei 1400° führte zu keinem grobkristallinen Präparat.

### Die Untersuchungen über die Detektorwirkung der Sulfide von Molybdän, Wolfram, Rhenium.

Es wurden untersucht: verschiedene natürliche Molybdänglanze und die verschiedenen künstlich hergestellten Präparate von Molybdändisulfid, Wolframdisulfid und Rheniumdisulfid.

Allgemeine Arbeitsweise: Das Pressen der künstlich hergestellten Detektormaterialien geschah nach 2 Methoden: Die Sulfide wurden entweder in einer Preßform unter der hydraulischen Presse zu Pastillen gepreßt, oder die Pressung erfolgte im Schraubstock nach folgendem Verfahren: Auf ein kleines Blechstück war die Mutter einer gewöhnlichen Radiobuchse aufgelötet, Die Buchse erhielt nach dem Aufschrauben auf diese Mutter einen Abschluß ihrer unteren Öffnung und konnte mit dem zu pressenden Material gefüllt werden. Das Pressen wurde dann mittels eines kurzen eingeschliffenen Stempels vorgenommen. Nach dem Abschrauben der Buchse konnte die untere Fläche unmittelbar zur Untersuchung im Detektor benutzt werden. Diese Methode ergab einen einfachen, unbedingt sicheren Kontakt und vereinfachte die Handhabung dadurch, daß sich die einzelnen Buchsen mit den verschiedenen Substanzen schnell mittels einer Klemmschraube mit dem Detektor verbinden ließen. Vergleichende Versuche ergaben, daß die bei 100 Atm. gepreßten Pastillen keinen Unterschied mit den im Schraubstock gepreßten Produkten zeigten.

Der Detektor besaß als Spitzenkontakt eine Feder aus Platindraht. Die Befestigung der zu untersuchenden Stoffe geschah bei Verwendung großer Kristallaggregate durch

Festpressen der Stücke in ein Näpfchen mittels einer Überwurfmutter. Die Buchsen mit den gepreßten Materialien wurden durch einfaches Festschrauben mit dem Detektor verbunden. Große, einzelne natürliche oder künstlich hergestellte Krystalle wurden in Woodsches Metall eingeschmolzen.

Als Meßvorrichtung zur Prüfung der Detektorsubstanzen auf ihren Effekt gegenüber elektrischen Schwingungen diente ein Summerschwingungskreis, für die Untersuchung des Verhaltens gegenüber Gleichstrom wurde eine Potentiometerschaltung benutzt. Beide Apparate sind z. B. in der Arbeit von Schleede und Buggisch<sup>1)</sup> beschrieben.

### Untersuchung natürlicher Molybdänglanz und künstlich hergestellter Molybdänsulfide auf ihre Detektorwirkung.

Über den Detektoreffekt am Molybdänglanz liegen nur sehr wenige Arbeiten vor. Trotzdem der Molybdänglanz eine gute Detektorwirkung besitzt und sich wegen seiner Krystallform gut zu Untersuchungen eignet, wurden doch die meisten Theorien von den Beobachtungen am Bleiglanz hergeleitet. Eine Ausnahme bildet die Arbeit von Huizinga<sup>2)</sup>. Synthetisch hergestelltes Molybdänsulfid hat als erster J. N. Frers<sup>3)</sup> untersucht.

1) Untersuchung natürlicher Molybdänite: Es wurden drei verschiedene Vorkommen untersucht, die untereinander gleiches Aussehen besaßen. Jedes bestand aus einem einzigen, etwa  $6 \times 10$  cm großen, silberglänzenden Stück.

Zusammenhängende Stücke aller drei Mineralien zeigten elektrischen Schwingungen gegenüber sehr guten Detektoreffekt. Die Häufigkeit der aktiven Stellen war sehr groß. Wurde das kompakte Material durch Feilen gepulvert und gepreßt, so wurde der Detektoreffekt stark heruntersetzt. Ein interessantes Ergebnis brachte die Untersuchung mit 1 Volt Gleichstrom. Hierbei zeigten die 3 Vorkommen untereinander verschiedenes Verhalten. Ein japanischer Molybdänglanz bewirkte beim Aufsetzen der Spitze auf die Krystalloberfläche unipolare Leitfähigkeit vom Krystall zur Spitze. Beim losen Anlegen der Nadel gegen einen scharfen Rand des Blättchens wurde jedoch die Richtung von der Spitze zum Krystall bevorzugt. Beim Umbiegen des Randes floß der Strom wiederum nur in der Richtung vom Krystall zur Spitze. Die Erscheinung läßt sich wohl am einfachsten damit erklären, daß im Falle des Anlegens der Nadel an den Rand dieser als Spitze wirkt, und die Nadel die Rolle der im Vergleich zur Spitze ungleich größeren Fläche übernimmt. Zum Beweis dessen, daß auch die scharfe Kante eines Blättchens die Rolle der Spitze übernehmen kann, wurde ein solches in Woodsches Metall eingeschmolzen und mit seiner spitzen Kante lose gegen eine blanke Metallplatte gedrückt. Dabei floß der Strom in der entgegengesetzten Richtung als im Falle des Aufsetzens einer Metallspitze auf die Krystalloberfläche.

Bei einem Molybdänglanz aus Norwegen wechselte auf der Fläche selbst an den verschiedenen Punkten die bevorzugte Richtung des Stromes. Bei genauer mikroskopischer Betrachtung konnte festgestellt werden, daß die Krystallflächen, die eine vollkommen spiegelblanke, ungestörte Oberfläche besaßen, die Stromrichtung vom Krystall zur Spitze bevorzugten, während die Flächen mit Rissen und starken Störstellen Leitfähigkeit in umgekehrter

<sup>1)</sup> Physik. Ztschr. **21**, 91 [1920].

<sup>2)</sup> Ztschr. Elektrochem. **40**, 612 [1934].

Richtung veranlaßten. Beim Pulvern und Pressen des Minerals ergab sich die Richtung vom Krystall zur Spitze als allein bevorzugt. Auch dieses Ergebnis ließe sich noch so deuten, daß auch hier eine Umkehrung der Funktionen von Spitze und Krystall statthät.

Sehr eigentümlich war jedoch das Verhalten eines Molybdänglanzes aus Sardinien, bei dem an allen Stellen seiner Oberfläche der Strom die Richtung von der Spitze zum Krystall bevorzugte. Die mikroskopische Betrachtung ergab eine stark gestörte Oberfläche. Beim Pulvern und Pressen des Minerals blieb in diesem Falle die Richtung von der Spitze zum Krystall als bevorzugt erhalten. Es liegt nahe, die Tatsache, daß dieses Mineral keine vollkommene chemische Reinheit besitzt, für die dauernde Umkehrung des gleichgerichteten Stromes verantwortlich zu machen.

2) Untersuchung künstlich hergestellter Molybdändisulfide: Die klein- und mittelgroßkrystallisierten Präparate konnten nur in gepreßtem Zustande untersucht werden. Dabei zeigte sich, daß mit Zunahme der Krystallgröße der Detektoreffekt sich verbessert, die Zahl der aktiven Stellen wächst und die unipolare Leitfähigkeit gegenüber Gleichstrom ausgeprägter wird. In allen Fällen aber geht der Elektronenstrom bevorzugt in der Richtung vom Krystall zur Spitze.

Eine Gegenüberstellung des Verhaltens der natürlichen und künstlich hergestellten Molybdänsulfide konnte durch die Untersuchung des in großen Blättchen gewonnenen sublimierten Präparates erreicht werden. Es wurde mit Hilfe des Mikroskops ein großes Krystallblättchen ausgesucht, dessen Oberfläche eine Struktur besaß, die durch viele ineinander und aneinander gelagerte Sechsecke zustande kam. Dieses Krystallaggregat zeigte gegenüber Gleichstrom eine Bevorzugung der Richtung von der Spitze zum Krystall. Dagegen floß bei einem anderen Blättchen, das eine einheitlich spiegelblanke Oberfläche besaß, der Elektronenstrom bevorzugt in der Richtung vom Krystall zur Spitze.

#### Untersuchung des Wolframdisulfids auf Detektorwirkung.

Das Wolframdisulfid ist bisher noch nicht auf Detektoreffekt untersucht worden. Dies ist merkwürdig, denn es liegt sehr nahe, einen dem Molybdänsulfid so nahestehenden Körper, wie das Wolframdisulfid, zum Vergleich heranzuziehen. Das Wolframdisulfid ergibt nach den Untersuchungen von A. E. van Arkel<sup>7)</sup> bei Debye-Scherrer-Aufnahmen ein dem Molybdänsulfid sehr ähnliches Bild, das sich von letzterem nur durch die Intensitäten seiner Linien unterscheidet. Es wurden die dargestellten klein- und großkrystallisierten Präparate untersucht.

Das kleinkrystallisierte Wolframdisulfid wurde gepreßt und ergab elektrischen Schwingungen gegenüber einen dem Molybdänsulfid gleicher Krystallgröße ebenbürtigen Detektoreffekt. Beim Durchgang von Gleichstrom wurde an allen Stellen die Richtung von der Spitze zum Krystall bevorzugt. Die großen sublimierten Blättchen ergaben einen gleich starken Effekt wie die natürlichen und künstlich durch Sublimation hergestellten Molybdänsulfide.

<sup>7)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 45, 442 [1926].

Die bevorzugte Richtung des Stromes war auch hier ausnahmslos die von der Spitze zum Krystall. Die Krystallränder ergaben keine Richtungs-umkehrung.

#### Untersuchung des Rheniumdisulfids auf Detektorwirkung.

Keines der auf verschiedene Weise dargestellten Präparate zeigte einen Detektoreffekt. Der Widerstand des Materials scheint zu hoch zu sein, um überhaupt eine nennenswerte Leitung hervorzubringen.

#### Zusammenfassung.

Wenn wir ein zusammenfassendes Urteil über die Detektoruntersuchungen fällen wollen, so ist der Vergleich der am Molybdän- und am Wolframsulfid gemachten Beobachtungen wertvoll.

Gegenüber hochfrequenten Schwingungen verhalten sich sowohl die klein- als auch die großkrystallisierten Präparate beider Verbindungen völlig gleichartig.

Bei der Untersuchung mit Gleichstrom treten jedoch große Unterschiede zwischen den beiden Sulfiden auf, die sich in der verschiedenen Richtung des Elektronenstromes innerhalb des Detektors zeigen.

Beim Aufsetzen der Spitze auf spiegelblanke ungestörte Flächen von großen einzelnen Molybdänsulfidkrystallen wird die Richtung vom Krystall zur Spitze bevorzugt, während bei der Untersuchung gleichaussehender Flächen von Wolframsulfidkrystallen der Strom die umgekehrte Richtung, von der Spitze zum Krystall, einschlägt. Die gleichen Unterschiede zeigen sich auch bei den kleinkrystallisierten, gepreßten Präparaten beider Verbindungen. Die Beobachtung einer Richtungs-umkehrung bei stark gestörten Oberflächen einzelner Molybdänsulfidkrystalle weist auf die besondere Bedeutung der Spitze beim Detektoreffekt hin. Beim natürlichen Molybdänglanz konnte gezeigt werden, daß die scharfen Kanten auch die Rolle der Spitze übernehmen können.

Die Tatsache, daß Molybdänsulfid aus Goldchloridlösung metallisches Gold auf seiner Oberfläche niederschlagen kann<sup>8)</sup>, legte den Versuch nahe, unsere verschiedenen Molybdänsulfide in dieser Beziehung zu prüfen.

Diese Versuche gaben folgendes Bild:

1) Der norwegische, sardinische und der japanische Molybdänglanz, alles drei Mineralien mit bläulich metallglänzender einheitlicher Oberfläche, ergaben selbst nach 15-stdg. Liegen in 5-proz. Goldchloridlösung keine wesentliche Goldabscheidung.

Nur einzelne Punkte zeigten unter der Lupe Goldüberzug. Dagegen schlug sich auf einem Molybdänglanz unbekannter Herkunft in der gleichen Zeit erheblich Gold nieder. Dieses Mineral war dunkelgrau und nur mattglänzend, aber chemisch vollkommen rein. Bevorzugt wurden die Kanten und Rißstellen mit Gold beschlagen.

2) Einzelne große Blättchen von synthetischem Molybdänsulfid wurden in gleicher Weise wie die natürlichen Produkte über die gleiche Zeitspanne hin mit Goldlösung behandelt. Auch hier wurden nur punktförmige Beschläge erzielt.

<sup>8)</sup> Ztschr. Kristallogr. 2, 206 [1878].

3) Ein bei 150 Atm. zu einer Pastille gepreßtes, großkrystallines Molybdänsulfid ergab nach 6-stgd. Einwirkung nur an einigen wenigen Stellen punktförmige Goldabscheidung.

4) Ein unter 150 Atm. gepreßtes kleinkrystallines synthetisches Molybdänsulfid bezog sich nach 6 Stdn. in 5-proz. Goldchloridlösung fast auf seiner ganzen Oberfläche mit Gold.

5) Ein bei 150 Atm. zu einer Pastille gepreßtes pseudomorph aus Ammoniomolybdat gewonnenes Produkt bedeckte sich schon nach 2 Stdn. vollkommen mit Gold.

Die natürlichen Molybdänite mit sehr guter Krystallausbildung besitzen also nach unseren Versuchen für die Goldabscheidung eine fast vollkommen inaktive Oberfläche. Dieses Verhalten zeigen auch die synthetisch hergestellten, gut krystallisierten Präparate, die höchstens an einigen Punkten aktiv Gold abscheiden. Kleinkrystallisiertes synthetisches Material bedeckt sich dagegen fast völlig mit Gold. Das unter 5) erwähnte Präparat erwies sich im Debye-Scherrer-Diagramm als fast amorph und zeigte die stärkste Goldabscheidung.

Bei der vergleichenden Prüfung dieser Molybdänsulfide auf Detektorwirkung ergab sich das interessante Ergebnis, daß die mit Goldchloridlösung behandelten gepreßten Sulfide an den nicht vom Gold bedeckten Stellen stärkere Detektorwirkungen, höhere unipolare Leitfähigkeiten und geringeren Widerstand gegen Gleichstrom zeigten als die unbehandelten Materialien.

Zusammenfassend sind die Goldabscheidungsversuche wohl so zu deuten, daß die Goldabscheidung ein Gradmesser für die Krystallausbildung in dem Sinne ist, daß die besonders gut ausgebildeten Krystallflächen kein Gold abscheiden. Der Detektoreffekt ist also dann an die gut ausgebildeten Krystallflächen gebunden. Die glatten Flächen der natürlichen Mineralien und der synthetischen Produkte geben offenbar keine Angriffspunkte zur Goldabscheidung, aber sie zeigen bevorzugte Detektorwirkung, wahrscheinlich weil sie in ihren spiegelartigen Oberflächen besondere Adsorptionskräfte entwickeln, die sicherlich bei der Ausbildung von Zwischenschichten für die physikalische Wirkung von großer Bedeutung sein dürften. Die von Tiede und Brückmann<sup>9)</sup> benutzten Bleisulfid-Spiegel legen ebenfalls solche Deutung nahe.

Unsere Versuche legen ferner die Vermutung nahe, daß die bekannten katalytischen Wirkungen, z. B. der Molybdänsulfidkontakte sich nicht an den für den Detektoreffekt wesentlichen großen spiegelnden Krystallflächen, sondern an anderen aktiven Stellen der Oberfläche und der Krystallgrenzen abspielen.

---

<sup>9)</sup> l. c.