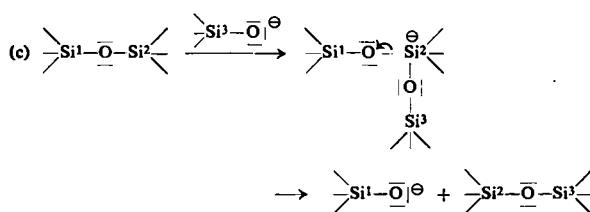


M-Atome, die in Bezug auf Si Elektronendonatoren sind, so finden in ihnen durch ständiges Öffnen und Schließen von Si—O—Si-Bindungen Umgruppierungsreaktionen statt. Sie führen dazu, daß sich bei gegeben-



nem Si/O-Verhältnis *Verteilungsgleichgewichte zwischen Anionenverbänden verschiedener Strukturen* einstellen, wobei der Anteil eines jeden Strukturtyps von der Art der in der Schmelze enthaltenen Kationen, von der Temperatur und vom Druck abhängt. Beim Abkühlen der Schmelze und bei der Ausscheidung einer kristallisierten Phase wird dann unter ständiger Neueinstellung des Verteilungsgleichgewichtes der Schmelze derjenige

Anionentyp entzogen, der die unter den gegebenen Bedingungen stabile Kristallphase liefert.

Speziell in Metasilicatschmelzen mit dem Verhältnis Si:O = 1:3 sind Gleichgewichte zwischen Ring- und Kettenstrukturen möglich. Wenn bei der Kristallisation dieser Schmelzen vorwiegend Phasen mit Kettenstrukturen entstehen (zweites Auswahlprinzip), so kann auch dies wieder in Analogie zu den Erfahrungen über die Gleichgewichtslagen in flüssigen Methylpolysiloxanen gesetzt werden, die besagen, daß bei niedrigen Temperaturen die Tendenz zum Aufbau von Si—O—Si-Verbänden mit der höchstmöglichen Dimensionszahl überwiegt.

Der Verfasser dankt für wertvolle und anregende Diskussionen im Zusammenhang mit der IR-Spektroskopie substituierter Methylpolysiloxane den Herren Dr. W. Simmler und Dr. W. Meise, Anorganisch-wissenschaftliches Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Eingegangen am 30. Oktober 1962 [A 262]

Reaktionen des Graphits mit Metallchloriden

von PROF. DR. W. RÜDORFF, DR. E. STUMPP, DR. W. SPRIESSLER und DR. F. W. SIECKE
ANORGANISCH-ANALYTISCHES LABORATORIUM DER UNIVERSITÄT TÜBINGEN

Herrn Prof. Dr. Ulrich Hofmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Graphit reagiert mit einer größeren Zahl von wasserfreien Metallchloriden unter Bildung von Einlagerungsverbindungen. Im Rahmen eines Überblicks werden neuere Ergebnisse über die Zusammensetzung und Struktur dieser Verbindungen sowie über ihre magnetischen und katalytischen Eigenschaften mitgeteilt.

1. Systematik der Graphitverbindungen

Graphit reagiert mit zahlreichen Elementen und Verbindungen unter Bildung von Graphitverbindungen [1a–c]. Am längsten bekannt ist das Graphitoxyd mit der „Idealformel“ $C_8O_2(OH)_2$, auch Graphitsäure genannt. Mit Fluor erhält man je nach den Reaktionsbedingungen entweder das farblose Kohlenstoffmonofluorid, $(CF)_x$, oder eine fluorärmere, schwarze Verbindung $(C_4F)_x$. Brom gibt bei Zimmertemperatur den Bromgraphit, $C_{16}Br_2$, und Chlor bei tiefer Temperatur eine entsprechende Chlorverbindung. Mit Kalium, Rubidium und Cäsium entstehen die pyrophenen Alkaligraphitverbindungen C_8Me , $C_{24}Me$ usw. In Gegenwart von flüssigem Ammoniak reagieren auch Lithium, Na-

trium, die Erdalkalimetalle Beryllium [2] bis Barium sowie Europium [2]. Oxydiert man Graphit in Gegenwart von starken Säuren, so entstehen die blauen Graphitsalze, beispielsweise das Graphithydrogensulfat $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$. Besonders zahlreich sind die Umsetzungen zwischen Graphit und Metallhalogeniden, besonders Metallchloriden.

Diese Aufzählung zeigt die überraschend vielseitige Reaktionsfähigkeit des Graphits, und es drängt sich die Frage auf, wieso der Graphit mit so verschiedenartigen Partnern reagieren kann.

Röntgenographische Strukturbestimmungen an Graphitverbindungen und die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit, Halleffekt [1b], Magnetismus u. a., haben zu einem tieferen Einblick in

[1] Neuere zusammenfassende Arbeiten über Graphitverbindungen: [a] W. Rüdorff, Advances inorg. Chem. Radiochem. 1, 224 (1959). – [b] G. R. Hennig, Progress inorg. Chem. 1, 125 (1959). – [c] R. C. Croft, Quart. Rev. (Chem. Soc., London) 14, 1 (1960).

[2] W. Ostertag, unveröffentlicht.

die Konstitution dieser Verbindungen geführt. Man kann sie nach der Art der Bindung des Reaktionspartners in homöopolare und heteropolare Graphitverbindungen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören Graphitoxyd, Kohlenstoffmonofluorid und Tetrakohlenstoffmonofluorid. Hier sind die Liganden durch Atombindungen an die vierten Valenzen der C-Atome der Kohlenstoffschichten gebunden. Infolge der Bildung von sp^3 -Bindungen sind in den beiden erstgenannten Verbindungen die Kohlenstoffschichten des Graphitgitters nicht mehr eben, sondern wie in einer hydroaromatischen Verbindung gewellt. Die Verbindungen besitzen keine Leitfähigkeit mehr, weil die vierten Valenzelektronen der C-Atome, die im Graphit „frei“ sind, durch lokalisierte C–O oder C–F-Atombindungen festgelegt sind. Im chemischen Verhalten unterscheiden sich diese Verbindungen von den anderen Graphitverbindungen dadurch, daß sie gegen Wasser und organische Lösungsmittel beständig sind und bei der thermischen Zersetzung niedermolekulare Kohlenstoffverbindungen, wie CO, CO_2 oder CF_4 , geben.

Alle anderen Graphitverbindungen, die man auch als Einlagerungsverbindungen bezeichnet, haben einen mehr oder weniger ausgeprägten Ionencharakter. Der Graphit kann sowohl Elektronendonator als auch Elektronenacceptor sein. Gegenüber den stark elektropositiven Alkalimetallen wirkt er als Acceptor, wobei die Valenzelektronen des Metalls freie Zustände im Leitfähigkeitsband des Graphits besetzen. Dadurch bekommen die Verbindungen eine polare Struktur: Graphit $^{-}Me^{+}$. Gegenüber starken Oxydationsmitteln wirkt der Graphit als Elektronendonator, z. B. bei der Bildung der Graphitsalze, und die Kohlenstoffschichten nehmen positive Ladungen an: Graphit $^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4$. Durch den Elektronenübergang zwischen dem Reaktionspartner und den Kohlenstoffschichten ändert sich nur die Konzentrationen der Elektronen im Leitfähigkeitsband und gegebenenfalls im darunter liegenden Valenzband, die Kohlenstoffebenen bleiben unverändert. Dagegen vergrößert sich der senkrechte Abstand der Schichten, der im Graphitgitter 3,35 Å beträgt, durch das Dazwischenreten des Reaktionspartners ganz beträchtlich, in einigen Fällen auf über 9 Å.

Charakteristisch für diese polaren Graphitverbindungen ist die stufenweise Einlagerung: der Reaktionspartner kann in jede basisparallele Schichtenlücke des Graphitgitters eintreten (1. Stufe), er kann aber auch nur jede zweite, dritte, vierte usw. Lücke besetzen (2., 3., 4. usw. Stufe). Die regelmäßige Einlagerung erklärt sich aus dem ionogenen Charakter der Verbindungen, denn die positiv oder negativ geladenen Schichten werden bestrebt sein, sich mit möglichst gleichem Abstand über das Gitter zu verteilen. Diesen Verbindungen ist gemeinsam, daß sie durch Wasser mehr oder weniger weitgehend zersetzt werden und bei der thermischen Zersetzung oder bei Reduktion wieder in Graphit übergehen.

Zu den Verbindungen mit polarem Charakter sind auch die Metallchlorid-Graphit-Einlagerungsverbindungen zu rechnen. Sie sind in größerer Zahl erst in den letzten 10 Jahren dargestellt worden.

2. Metallhalogenid-Graphitverbindungen

a) Allgemeines

Thiele [3] beobachtete, daß Graphit beim Erhitzen mit wasserfreiem $FeCl_3$ an Volumen zunimmt und schließlich aufbläht. Unterhalb 300 °C entsteht die 1. Stufe einer Einlagerungsverbindung mit maximal 68 % $FeCl_3$. Das Eisenchlorid ist in Form einzelner $FeCl_3$ -Schichtpakete, wie sie auch im kristallisierten Eisenchlorid vorliegen, zwischen die Kohlenstoffebenen eingelagert, deren Abstand sich dadurch auf 9,40 Å vergrößert [4]. Abb. 1

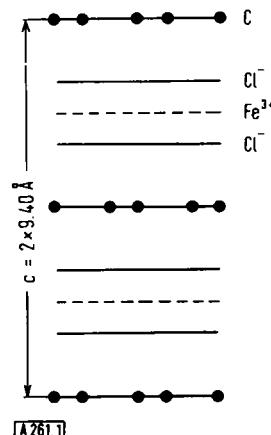


Abb. 1. Schichtenfolge im $FeCl_3$ -Graphit (1. Stufe)

gibt diese Struktur schematisch wieder und gilt im Prinzip auch für die meisten anderen Metallhalogenid-Graphitverbindungen.

Croft [5, 6] stellte fest, daß sich auch zahlreiche andere Metallchloride in Graphit einlagern lassen. Auch bei einigen Oxydchloriden und Bromiden konnte eine Reaktion nachgewiesen werden. *Rüdorff* und *Zeller* [7] gelang es, $AlCl_3$ -Graphitverbindungen zu erhalten, und zwar eine 1. Stufe mit 52 bis 55 % $AlCl_3$ (1 $AlCl_3$ /9 bis 10 C) sowie zwei halogenid-ärmere Stufen, eine 2. und eine 4. Stufe. Bemerkenswert ist die tiefblaue Farbe der 1. Stufe. Die gleiche Farbe zeigt die 1. Stufe des $GaCl_3$ -Graphit mit 60 % $GaCl_3$ (1 $GaCl_3$ /9 C) [8].

Eigenartig und bis jetzt unerklärlich ist die Beobachtung, daß nicht alle einlagerungsfähigen Chloride die metallchlorid-reichste 1. Stufe bilden. So gibt Indium(III)-chlorid nur eine 2. Stufe [8], Quecksilber(II)-chlorid eine 3. Stufe [9] und mit Wolframhexachlorid konnte sogar nur eine 5. Stufe [10] erhalten werden.

Die Einlagerung eines Metallchlorids in Graphit gelingt nur in einer Chloratmosphäre. Eine Ausnahme scheinen $FeCl_3$, $CuCl_2$ und WCl_6 zu machen. Diese Halogenide

[3] H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. 207, 340 (1932).

[4] W. Rüdorff u. H. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 245, 121 (1940).

[5] R. C. Croft, J. appl. Chem. 2, 557 (1952).

[6] R. C. Croft, Nature (London) 172, 725 (1953); Austral. J. Chem. 9, 184 (1956).

[7] W. Rüdorff u. R. Zeller, Z. anorg. allg. Chem. 279, 182 (1955).

[8] W. Rüdorff u. A. Landel, Z. anorg. allg. Chem. 293, 327 (1958).

[9] W. F. Siecke, Dissertation, Universität Tübingen 1958.

[10] W. Spriessler, Dissertation, Universität Tübingen 1960.

spalten aber bei der Reaktionstemperatur Chlor ab, so daß auch in einer inerten Atmosphäre das Chlorid in Gegenwart von freiem Chlor eingelagert wird. In Gegenwart von Chlor haben sich auch einige Chloride einzulagern lassen, die nach früheren Befunden [6] nicht mit Graphit reagieren sollen, z. B. BeCl_2 [11], CdCl_2 [9] und

Tabelle 1. Metallchloride, für die eine Einlagerung in Graphit nachgewiesen ist

| Chlorid | Lit. | Chlorid | Lit. | Chlorid | Lit. |
|-----------------|---------|-----------------|------|-----------------|---------|
| BeCl_2 | [11] | FeCl_3 | [4] | ZrCl_4 | [6, 11] |
| CuCl_2 | [6, 12] | CrCl_3 | [6] | HfCl_4 | [6] |
| CdCl_2 | [9] | RuCl_3 | [6] | ReCl_4 | [6] |
| HgCl_2 | [9] | RhCl_3 | [6] | PdCl_4 | [6] |
| CoCl_2 | [13] | YCl_3 | [6] | PtCl_4 | [6] |
| AuCl_3 | [6] | SmCl_3 | [6] | SbCl_5 | [6] |
| AlCl_3 | [6, 7] | GdCl_3 | [6] | TaCl_5 | [6, 13] |
| GaCl_3 | [6, 7] | TbCl_3 | [6] | MoCl_5 | [6] |
| InCl_3 | [6, 7] | DyCl_3 | [6] | UCl_5 | [9] |
| TiCl_3 | [6] | EuCl_3 | [6] | WCl_6 | [10] |
| | | | | UCl_6 | [9] |

HgCl_2 [9]. Tabelle 1 bringt eine Zusammenstellung derjenigen Halogenide, deren Einlagerung in das Graphitgitter – in vielen Fällen allerdings nur qualitativ – nachgewiesen worden ist, während in Tabelle 2 solche Halogenide aufgeführt sind, bei denen keine Reaktion mit Graphit beobachtet werden konnte.

Tabelle 2. Chloride, die nicht mit Graphit reagieren

| | | |
|--------------------------|-----------------|-----------------|
| MgCl_2 | SiCl_4 | AsCl_3 |
| CaCl_2 | GeCl_4 | SbCl_3 |
| BaCl_2 | SnCl_4 | BiCl_3 |
| ZnCl_2 | SnCl_2 | VCl_4 |
| Hg_2Cl_2 | PbCl_4 | MnCl_2 |
| ScCl_3 | PbCl_2 | NiCl_2 |
| LaCl_3 | ThCl_4 | PdCl_2 |
| PrCl_3 | PCl_3 | PtCl_2 |
| NdCl_3 | PCl_5 | |

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß Chloride von Elementen sowohl der Haupt- als auch der Nebengruppe eingelagert werden. Bei Übergangselementen reagiert im allgemeinen nur das Chlorid der höchsten Oxydationsstufe, beispielsweise FeCl_3 , PtCl_4 und UCl_5 , nicht dagegen FeCl_2 , PtCl_2 und UCl_4 . Die Einlagerung ist nicht auf Chloride mit einer bestimmten Kristallstruktur beschränkt. Verbindungen, die in Schichten-gittern kristallisieren, z. B. FeCl_3 , InCl_3 und CdCl_2 , werden ebenso eingelagert wie Verbindungen, die Molekulgitter bilden, z. B. WCl_6 . Es ist nur schwer zu erklären, warum manche Chloride sich einzulagern lassen, andere, nahe verwandte dagegen nicht. So fällt auf, daß ZnCl_2 nicht reagiert [6, 9], während die Chloride der im Periodensystem benachbarten Elemente, CuCl_2 , GaCl_3 , CdCl_2 und HgCl_2 Einlagerungsverbindungen geben. Recht widersprechend sind Angaben über die Chloride der Seltenen Erden [6, 14]. Vermutlich waren bei den Versuchen von Croft die Bedingungen für die Einlagerung, z. B. von LaCl_3 , vor allem die Anwesenheit von freiem Chlor, nicht hinreichend erfüllt.

Es können sogar zwei Metallchloride in geordneter Verteilung eingelagert werden. So wurde aus einer 2. Stufe CdCl_2 -Graphit durch Erhitzen mit InCl_3 in einer Chloratmosphäre auf 400 °C eine 1. Stufe CdCl_2 - InCl_3 -Graphit

[11] E. Stumpf, unveröffentlicht.

[12] E. Stumpf, Dissertation, Universität Tübingen 1960.

[13] H. Hansmann, Staatsexamensarbeit, Universität Tübingen 1962.

[14] R. C. Vickery u. N. L. Campbell, J. Amer. chem. Soc. 79, 5897 (1957).

mit 22,6 % CdCl_2 und 42,4 % InCl_3 und einem Verhältnis Metallchlorid:C = 1:9,3 erhalten [9]. Eine 5. Stufe WCl_6 -Graphit ließ sich durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 130 °C in eine 1. Stufe AlCl_3 - WCl_6 -Graphit überführen [10].

Die Metallhalogenid-Graphitverbindungen reagieren mit Wasser, verdünnten Säuren oder organischen Lösungsmitteln verschieden stark. AlCl_3 - und GaCl_3 -Graphit werden durch Säure weitgehend zersetzt, und nur Reste des Halogenids bleiben im Graphit zurück. Die meisten andern Einlagerungsverbindungen geben dagegen beim Auswaschen nur wenige Prozent des eingelagerten Halogenids ab. Ihre Zersetzung hängt außerdem von der Kristallgröße des Graphits und von der Art des Lösungsmittels ab [8]. Kleine Kristalle geben mehr Metallhalogenid ab als größere. Hieraus sowie aus Dichtebestimmungen und röntgenographischen Untersuchungen geht hervor, daß die Zersetzung auf die Randbezirke der Kristalle beschränkt bleibt. Das Lösungsmittel greift die Kristalle an den Rändern der Schichtebenen an und löst dort das eingelagerte Metallhalogenid heraus. Wenn die Randzone der Kristalle an Metallchlorid verarmt, schrumpft der Schichtabstand etwa auf den des Graphits zusammen. Die Kristalle bestehen dann aus einer äußeren dünnen Graphithaut, welche die im Innern noch befindliche unzersetzte Einlagerungsverbindung vor dem weiteren Angriff schützt.

b) Die Funktion des Chlors bei der Einlagerung

Für alle bisher untersuchten Reaktionen zwischen Graphit und Metallchloriden ist die Anwesenheit von Chlor notwendig. Es wirkt jedoch nicht katalytisch, wie zuerst vermutet wurde, sondern ein gewisser Teil wird zusammen mit dem Metallchlorid eingelagert [8, 15]. Im AlCl_3 - und GaCl_3 -Graphit entspricht die Menge des zusätzlich gebundenen Chlors einem Verhältnis von etwa einem Cl auf drei MeCl_3 .

Aus dem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit beim Einbau kleiner Mengen AlCl_3 in Graphit sowie aus dem Vorzeichen der Hallkonstanten folgern Dzurus und Hennig [15], daß das zusätzlich gebundene Chlor Elektronen vom Graphit aufnimmt. Dadurch wird der Graphit zum p-Leiter und die C-Ebenen erhalten positive Ladung. Der ionogene Charakter der Verbindungen läßt sich durch die Formulierung $[\text{C}_n]^+ \text{Cl}^- \cdot 3 \text{MeCl}_3$ oder $[\text{C}_n]^+ \cdot [\text{MeCl}_4]^- \cdot 2 \text{MeCl}_3$ mit $n \approx 27$ für die 1. Stufe wiedergeben. Da das Chlor als Elektronenacceptor wirkt, kann man die Verbindungen als ein durch Einlagerung von AlCl_3 oder GaCl_3 stabilisiertes Graphitchlorid auffassen. Die Formulierung als Chlorokomplex läßt die nahe Beziehung zur Konstitution der Graphitsalze, z. B. zur 1. Stufe des Hydrogensulfats $\text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^- \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$, erkennen. Mit letzterem haben die AlCl_3 - und GaCl_3 -Verbindungen als einzige der bisher bekannten Metallchlorid-Graphitverbindungen die blaue Farbe gemeinsam. Es liegt die Vermutung nahe,

[15] M. Dzurus u. G. R. Hennig, J. Amer. chem. Soc. 79, 1051 (1957).

daß die Farbe an eine Konzentration Acceptoratome: C-Atome = 1:24 bis 1:27 gebunden ist [16].

In allen anderen bisher untersuchten Metallchlorid-Graphitverbindungen ist die Menge des zusätzlich gebundenen Chlors wesentlich kleiner als in der AlCl_3 - und GaCl_3 -Verbindung und ändert sich anscheinend mit den Reaktionsbedingungen. Störend bei der Analyse ist, daß Graphit beim Erhitzen in einer Chloratmosphäre 0,5 bis 1 % Chlor aufnimmt und dieses im Vakuum bei Zimmertemperatur nicht wieder abgibt. Der höchste Chlorgehalt wurde bisher in einigen Präparaten von HgCl_2 -Graphit und CoCl_2 -Graphit mit 1 Cl auf 6 Me Cl_2 gefunden. Ähnliche Werte für das Verhältnis Chlor:Metallchlorid erhielten Dzurus und Hennig [17] bei der Untersuchung von InCl_3 - und CdCl_2 -Graphit. Dabei traten deutliche Unterschiede im Chlorgehalt auf, je nachdem, ob die Verbindungen aus Naturgraphit oder Kunstgraphit dargestellt worden waren. Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß auch hier die Acceptorkonzentration annähernd gleich der Menge des zusätzlich aufgenommenen Chlors ist. Daher muß man wohl auch diesen Verbindungen ionogenen Charakter zuschreiben. Ihre Zusammensetzung läßt sich dann durch die Idealfomeln $\text{Graphit}^+[\text{HgCl}_3]^- \cdot 5\text{HgCl}_2$ oder $\text{Graphit}^+[\text{InCl}_4]^- \cdot 5\text{InCl}_3$ usw. wiedergeben.

Die aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werte der Acceptorkonzentration gelten zunächst nur für sehr metallchlorid-arme Proben (Metallchlorid: C-Atome = 1:135 bis 1:185). Es ist noch nicht erwiesen, ob man diese Ergebnisse auf die homogenen 1. und 2. Stufen, deren Konzentration an Metallchlorid 10- bis 20-mal höher ist, übertragen darf. Trifft die hier gegebene Formulierung für die Konstitution dieser Verbindungen zu, so bleibt es rätselhaft, warum die Acceptorkonzentration bei der Einlagerung von AlCl_3 und GaCl_3 doppelt so hoch ist wie bei allen anderen einlagerungsfähigen Metallchloriden. Daß die Einlagerung auf einige Chloride beschränkt ist, läßt vermuten, daß eine spezifische Wechselwirkung zwischen dem Chlorid und den Kohlenstoffebenen oder ihren Elektronen im Spiel ist. Welcher Art diese Wechselwirkung ist und ob sie erst durch die Acceptorwirkung des zusätzlich gebundenen Chlors ermöglicht wird, bleibt offen.

c) CuCl_2 -, CdCl_2 -, HgCl_2 -, CoCl_2 -, UCl_5 - und WCl_6 -Graphit

Diese in letzter Zeit eingehend untersuchten Verbindungen werden in der üblichen Weise dargestellt [7,8]. Aus Tabelle 3 ist die günstigste Temperatur für die Einlagerung sowie die Zusammensetzung der halogenidreichen Stufe zu ersehen. Die Angaben beziehen sich auf Präparate aus feinteiligem Flockengraphit (Kropfmühl, Passau) mit einem Aschegehalt unter 0,1 %.

CuCl_2 setzt sich mit Graphit schon beim Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre um, doch erhält man dabei nur Präparate, deren Cu:Cl-Verhältnis bei 1:1,7 liegt. Daraus geht hervor, daß Cu(I) zusammen mit Cu(II) eingelagert werden

[16] Von den Alkali-Graphitverbindungen ist die 2. Stufe C_{24}Me ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$ und Cs) gleichfalls tiefblau, während die 1. Stufe C_8Me bronzefarben und die alkaliärmeren Stufen schwarz aussehen. Hier wirken allerdings die C-Schichten als Elektronenacceptoren. Auffallend ist immerhin, daß auch bei diesen Verbindungen bei einem Verhältnis von 1 Fremdatom: 24 C-Atome eine blaue Farbe auftritt.

[17] M. L. Dzurus u. G. R. Hennig, persönliche Mitteilung.

Tabelle 3.
Zusammensetzung einiger Metallchlorid-Graphitverbindungen

| | CuCl_2 | CdCl_2 | HgCl_2 | CoCl_2 | WCl_6 | UCl_5 |
|---------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| Reaktions-Temp. [°C] | 400 | 490 | 250 | 430 | 300 | 420 |
| Maximaler Gehalt an Metallchlorid f% [1] | 69,6 | 57,8 | 50 | 64,3 | 32 | 48 |
| Verhältnis Metallchlorid:C-Atome | 1:4,9 | 1:11,1 | 1:20 | 1:5,6 | 1:70 | 1:37 |
| Stufe | 1 | 1 | 3 | 1 | 5 | 2 |

kann. Eine homogene 1. Stufe CuCl_2 -Graphit entsteht erst bei 8-tägigem Erhitzen auf 400 °C in einer Chloratmosphäre. Die geringe Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Graphit und CuCl_2 deutet darauf hin, daß die Einlagerung über die Gasphase des Halogenids verläuft, denn bei 400 °C ist der Dampfdruck von CuCl_2 noch relativ gering. Außer der 1. Stufe konnte eine 2. und 4. Stufe nachgewiesen werden.

Wolframhexachlorid reagiert mit Graphit in Stickstoffatmosphäre zu einer Einlagerungsverbindung mit W(VI) und W(V). Erst in Gegenwart von Chlor entstehen Produkte mit ausschließlich sechswertigem Wolfram.

CdCl_2 , HgCl_2 , CoCl_2 und UCl_5 reagieren in Stickstoff- oder Chlorwasserstoffatmosphäre nicht. Die Darstellung der 1. Stufe CdCl_2 -Graphit in Gegenwart von Chlor erfordert sehr lange Reaktionszeiten (bis zu 7 Tagen). Bei 15-stündigem Erhitzen auf 540 °C erhält man die 2. Stufe mit 37 % CdCl_2 .

Die Angaben in Tabelle 3 lassen die großen Unterschiede im Verhalten der Chloride gegenüber Graphit erkennen. Kupfer(II)-chlorid läßt sich bis zu 1 CuCl_2 /5 C-Atome zu einer 1. Stufe, Wolframhexachlorid dagegen nur mit einem Verhältnis von 1 WCl_6 :70 C-Atome zu einer 5. Stufe einlagern. Worauf diese Unterschiede zurückzuführen sind, bedarf noch der Klärung.

3. Struktur der Metallchlorid-Graphitverbindungen

Eine vollständige Strukturanalyse ist bisher nur für die 1. Stufe FeCl_3 -Graphit durchgeführt worden [4,18]. Die Fe^{3+} -Ionen, die in der Mitte zwischen den Kohlenstoffebenen liegen (Abb. 1), bilden das gleiche Sechsecknetz mit fast dem gleichen Fe–Fe-Abstand wie im kristallisierten FeCl_3 . Infolge der verschiedenen Dimensionen beider Netze besteht keine bevorzugte Orientierung der Fe^{3+} -Ionen zu bestimmten C-Atomen. Der Abstand der Kohlenstoffebenen zu den benachbarten Cl^- -Ionenschichten beträgt 3,36 Å. Die Cl^- -Ionenschichten sind verzerrt, weil etwa die Hälfte der Cl^- -Ionen Lagen einnimmt, die eine Zuordnung zu C-Atomen der benachbarten Graphitschicht erkennen lassen.

Bei den anderen Metallchlorid-Einlagerungsverbindungen konnte bisher mit Sicherheit nur die Anordnung der Kohlenstoffebenen und die Vergrößerung des senkrechten Schichtabstandes durch das eingelagerte Metallchlorid ermittelt werden. Die Orientierung der Kohlenstoffebenen ist stets die gleiche wie in der hexagonalen

[18] J. M. Cowley u. J. A. Ibers, Acta crystallogr. (Copenhagen) 9, 421 (1956).

Modifikation des Graphits, also ABAB.... Dies ist insofern bemerkenswert, als bei den Alkali-Graphitverbindungen und bei den Graphitsalzen mit der Einlagerung eine basis-parallele Verschiebung der Kohlenstoffebenen verbunden ist.

Der senkrechte Abstand der Kohlenstoffebenen (in Richtung der c-Achse) wird durch das eingelagerte Chlorid auf 9,4 bis 9,78 Å vergrößert (Tabelle 4). Daß die Werte für die verschiedenen Chloride trotzdem nahe beieinanderliegen, ist verständlich, weil das Chlorid stets so eingelagert wird, daß das Metall-Ion in der Mitte

Tabelle 4. Senkrechter Abstand der Kohlenstoffebenen pro eingelagerter Metallchloridschicht

| Halogenid | Schicht-abstand [Å] | Stufe |
|-------------------|---------------------|-------|
| CuCl ₂ | 9,40 | 1 |
| FeCl ₃ | 9,40 | 1 |
| InCl ₃ | 9,48 | 2 |
| CoCl ₂ | 9,50 | 1 |
| CdCl ₂ | 9,51 | 1 |
| AlCl ₃ | 9,54 | 1 |
| GaCl ₃ | 9,56 | 1 |
| WCl ₆ | 9,62 | 5 |
| UCl ₅ | 9,68 | 2 |
| HgCl ₂ | 9,78 | 3 |

der Schichtenlücke liegt und die Cl⁻-Ionen den Kohlenstoffebenen zugewandt sind. Dabei bestimmen die Cl⁻-Ionen, die eine dichte Packung bilden, im wesentlichen den Platzbedarf des eingelagerten Halogenids in Richtung der c-Achse.

Mehrere Einlagerungsverbindungen lassen im Debyeogramm Interferenzen erkennen, die nicht dem Kohlenstoffgitter zugeordnet werden können. Sie erlauben einige Aussagen über die Struktur der eingelagerten Halogenidschichten. So sind im InCl₃-Graphit Abstand und Anordnung der In³⁺-Ionen die gleichen wie im kristallisierten Indiumchlorid [19]. Auf den Aufnahmen von WCl₆-Graphit treten fünf (h00)- und (hk0)-Interferenzen auf, die sich hexagonal mit $a = 6,14 \text{ \AA}$ indizieren lassen. Da WCl₆ ein hexagonales Molekelgitter [20] mit $a = 6,10 \text{ \AA}$ bildet, wird man aus der Übereinstimmung der Gitterkonstanten bei Vorliegen der gleichen Symmetrie schließen dürfen, daß die WCl₆-Moleküle in der Einlagerungsverbindung die gleiche Anordnung besitzen wie in der hexagonalen Basisebene des kristallisierten WCl₆. Doch sind die WCl₆-Schichten in der Einlagerungsverbindung nicht mehr regelmäßig zueinander orientiert, was verständlich ist, da ja fünf Kohlenstoffebenen dazwischen liegen.

Eingelagertes CuCl₂ bildet die gleichen CuCl₂-Ketten, aus denen auch das Gitter des kristallisierten Chlorids aufgebaut ist. Diese Ketten sind in der Einlagerungsverbindung wahrscheinlich ähnlich zueinander orientiert, wie in der a-b-Ebene des CuCl₂-Kristalls.

Kennt man die Dimension des Halogenid-Gitters in der Basisebene, so kann man daraus und aus dem Platzbedarf eines C-Atoms im Graphitgitter das maximale Verhältnis MeCl_x:C für die Einlagerungsverbindung errechnen. Dieses Verhältnis ist bisher aber bei keiner Verbindung erreicht worden. Die Besetzung der Metallchlorid-Schichten liegt im günstigsten Fall bei etwa 85 %, d. h. in den eingelagerten Schichten treten beträchtliche Lücken auf.

[19] D. H. Templeton, J. physic. Chem. 58, 940 (1954).

[20] J. A. A. Ketelaar u. G. W. Oosterhout, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62, 197 (1943).

4. Magnetismus der Verbindungen

a) Einlagerungsverbindungen mit diamagnetischen Chloriden

Graphit besitzt in Richtung der hexagonalen Achse (senkrecht zu den Kohlenstoffebenen) einen anomalen, d. h. einen sehr hohen Diamagnetismus, der auf den besonderen Zustand der π -Elektronen im Gitter zurückzuführen ist [21, 22] und der gegen Störungen, z. B. den Einbau von Fremdatomen, sehr empfindlich ist [23]. Es ist also zu erwarten, daß sich der anomale Diamagnetismus bei der Bildung der Graphit-Einlagerungsverbindungen ändert oder sogar verschwindet. Bei den Alkali-Graphitverbindungen [24] und beim Bromgraphit [25-27] ist das Verschwinden des anomalen Diamagnetismus schon nachgewiesen worden, für die Metallchloridverbindungen liegen noch keine Messungen vor. Wir haben, weil der Diamagnetismus des Graphits in diesen Verbindungen über ihre Konstitution Auskunft geben kann (siehe Abschnitt 4b), zunächst Einlagerungsverbindungen mit diamagnetischen Chloriden untersucht. Aus den Suszeptibilitäten wurde nach Abzug des diamagnetischen Anteils, der auf das eingelagerte Metallchlorid entfällt, der Diamagnetismus des Graphits berechnet, unter der Annahme, daß der Diamagnetismus des freien und eingelagerten Metallchlorids der gleiche ist.

In Tabelle 5 sind die Zusammensetzung der Verbindungen und die Molsuszeptibilitäten angegeben. Bei den

Tabelle 5. Molsuszeptibilitäten $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ [cm³/g] von AlCl₃-, GaCl₃- und CdCl₂-Graphit und die daraus berechneten Graphit-Inkremeante, beide bezogen auf 1 g-Atom C

| Verbindung | Stufe | $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$ bei | | |
|---------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------|--------------|--------------|
| | | 293 °K | 195 °K | 78 °K |
| C(AlCl _{3,2}) _{0,099} Graphit-Inkrement | 1 | -10,9 -5 | -9,3 -3 | -10,4 -4 |
| C(AlCl _{3,3}) _{0,063} Graphit-Inkrement | 2 | -10,3 -6 | -9,4 -5 | - |
| C(AlCl _{3,3}) _{0,025} Graphit-Inkrement | 4 | -11,6 -10 | -12,2 -11 | -22,7 -21 |
| C(GaCl _{3,2}) _{0,101} Graphit-Inkrement | 1 | -14,1 -6 | -13,5 -5 | -12,8 -4 |
| C(GaCl _{3,3}) _{0,049} Graphit-Inkrement | 2 | -10,2 -6 | -9,5 -5 | -9,9 -6 |
| C(GaCl _{3,3}) _{0,033} Graphit-Inkrement | 4 | -12,3 -10 | -13,2 -10 | -18,0 -15 |
| C(InCl ₃) _{0,059} Graphit-Inkrement | 2 | -13,3 -8 | -13,3 -8 | - |
| C(CdCl ₂) _{0,142} Graphit-Inkrement | 1 | -15,5 -7 | -16,3 -7 | -14,8 -6 |
| C(CdCl ₂) _{0,081} Graphit-Inkrement | 2 | -13,4 -8 | -13,7 -9 | -11,5 -6 |

[21] N. Ganguli u. K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. (London) 177, 168 (1940).

[22] R. Smoluchowski, Rev. mod. Physics 25, 178 (1953).

[23] W. Klemm: Magnetochemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936, S. 222.

[24] W. Rüdorff u. E. Schulze, Z. anorg. allg. Chem. 277, 156 (1954).

[25] R. Juza, H. Lübbe u. L. Heinlein, Z. anorg. allg. Chem. 258, 105 (1949).

[26] M. Goldsmith, J. chem. Physics 18, 523 (1950).

[27] F. R. M. McDonnel, R. C. Pink u. A. R. Ubbelohde, J. chem. Soc. (London) 1951, 191.

Einlagerungsverbindungen mit InCl_3 und CdCl_2 wurden die geringen Mengen zusätzlich gebundenen Chlors nicht berücksichtigt, weil sie bei der Auswertung praktisch nicht ins Gewicht fallen.

Das wesentliche Ergebnis der Messungen ist, daß der anomale Diamagnetismus des Graphits in den 1. und 2. Stufen der Metallchlorid-Einlagerungsverbindungen nicht mehr vorhanden ist. Als Durchschnittswert findet man eine Suszeptibilität von $-6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ pro g-Atom C. Der gleiche Wert ergibt sich übrigens für die Suszeptibilität des Graphits im Bromgraphit, wenn man die Messungen von *Ubbelohde* und Mitarbeitern [27] in analoger Weise auswertet. Die Suszeptibilität des Graphits geht also durch die Einlagerung von Metallchloriden oder Brom auf den Wert zurück, den man im Diamant und in aliphatischen Verbindungen für den Kohlenstoff findet.

Für die beiden 4. Stufen liegen die Suszeptibilitäten des Graphits höher als für die 1. und 2. Stufen und steigen bei der tiefsten Meßtemperatur (78°K) noch an. Hier macht sich also der anomale Diamagnetismus noch schwach bemerkbar, aber die im Vergleich zum reinen Graphit niedrigen Werte selbst der 4. Stufe zeigen, daß sich der Elektronenzustand im ganzen Gitter ändert, auch wenn das Metallchlorid nur in jede 4. Schichtenlücke des Graphits eingelagert wird.

b) Einlagerungsverbindungen mit Chloriden der Übergangselemente

Man darf das hier an vier Einlagerungsverbindungen mit diamagnetischen Halogeniden erhaltene Ergebnis wohl verallgemeinern und annehmen, daß auch in den anderen Metallchlorid-Graphitverbindungen, soweit sie eine 1. oder 2. Stufe bilden, der anomale Diamagnetismus des Graphits nicht mehr auftritt. Damit ergibt sich die Möglichkeit, magnetische Messungen auch an Verbindungen mit Halogeniden der Übergangselemente auszuwerten, um aus der Größe des Magnetismus die Oxydationsstufen der eingelagerten Metall-Kationen zu bestimmen.

Nach Untersuchungen von *Hennig* [28] soll in Einlagerungsverbindungen mit Halogeniden der Übergangselemente ein Teil der Metall-Kationen als Elektronenacceptor gegenüber dem Graphit wirken und dabei in eine niedrigere Oxydationsstufe übergehen. Die Konstitution von beispielsweise FeCl_3 -Graphit entspräche dann der Formel $\text{Graphit}^+ [\text{Fe}^{2+}\text{Cl}_3]^- \cdot 2-3 \text{ FeCl}_3$. Magnetische Messungen am FeCl_3 -Graphit [4] ergaben, daß die Suszeptibilität des eingelagerten FeCl_3 im Vergleich zu der des freien FeCl_3 etwas erniedrigt ist. Dies wurde in Zusammenhang mit einer Änderung der Weißschen Konstante in der Curie-Weißschen Gleichung gebracht. Die Messungen erlauben aber keine Entscheidungen der Frage, ob entsprechend der obigen Formulierung $1/3$ bis $1/4$ des eingelagerten Eisenchlorids zu $\text{Fe}(\text{II})$ reduziert ist, weil die Momente von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen nicht sehr weit auseinander liegen.

Wir haben CuCl_2 -Graphit [12] und WCl_6 -Graphit [10] untersucht. Das Cu^{2+} -Ion ist paramagnetisch, das Cu^+ -Ion diamagnetisch. Wäre der CuCl_2 -Graphit als $\text{Graphit}^+[\text{CuCl}_2]^- \cdot 2 \text{ CuCl}_2$ mit 1- und 2-wertigem Kupfer

zu formulieren, so wäre eine starke Erniedrigung der Suszeptibilität des eingelagerten Kupferchlorids zu erwarten. Beim WCl_6 liegen die Verhältnisse umgekehrt: WCl_6 ist diamagnetisch, fünfwertiges Wolfram im WCl_5 mit einem ungepaarten Elektron zeigt einen temperaturabhängigen Paramagnetismus [29]. Eine Konstitution $\text{Graphit}^+[\text{W}^{5+}\text{Cl}_6]^- \cdot 2 \text{ WCl}_6$ würde für das eingelagerte Wolframchlorid einen temperaturabhängigen Paramagnetismus verlangen.

Die Messungen wurden an einer 1. Stufe CuCl_2 -Graphit mit 69,6 % CuCl_2 sowie an einer 1. Stufe $\text{AlCl}_3-\text{WCl}_6$ -Graphit mit 28,1 % WCl_6 durchgeführt. Auf eine Messung der ausschließlich WCl_6 enthaltenden Graphitverbindung wurde verzichtet, weil diese nur als 5. Stufe existiert und der Diamagnetismus des Graphits für diesen Fall nicht mit Sicherheit berechnet werden kann. Zur Berechnung der Molsuszeptibilitäten des eingelagerten Halogenids wurden die Meßwerte in der üblichen Weise für den Diamagnetismus korrigiert. Der Graphanteil wurde entsprechend Abschnitt 4a mit $-6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ pro g-Atom berücksichtigt.

Das Ergebnis zeigt Tabelle 6: Die Suszeptibilität des eingelagerten CuCl_2 hängt etwas anders von der Temperatur ab und ist oberhalb 195°K etwas geringer als die

Tabelle 6. Molsuszeptibilitäten $\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6 [\text{cm}^3/\text{g}]$ von freiem, kristallisiertem und in Graphit eingelagertem CuCl_2 und WCl_6

| | 78°K | 195°K | 293°K | 443°K |
|----------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| CuCl_2 kristallisiert $\Theta = -80^\circ\text{K}$ | 2558 | 1863 | 1377 | 1035 |
| CuCl_2 eingelagert $\Theta = -72^\circ\text{K}$ | 2748 | 1843 | 1330 | 981 |
| WCl_6 kristallisiert | -75,4 | -75,4 | -75,4 | |
| WCl_6 eingelagert | - | -92 | -92 | |

Suszeptibilität von reinem, kristallisiertem CuCl_2 . Die Abweichungen lassen sich jedoch durch ein im eingelagerten Zustand verändertes Kristalfeld und dessen Einfluß auf den Bahnanteil am magnetischen Moment erklären. Bei Zimmertemperatur beträgt die Suszeptibilitäterniedrigung 3,4 %. Sie liegt damit gerade außerhalb der Fehlergrenze der Messung, die etwa 2 % beträgt. Das Vorhandensein von $\text{Cu}(\text{I})$ müßte sich durch eine sehr viel größere Erniedrigung der Suszeptibilität zu erkennen geben. Nimmt man an, daß nur jedes zehnte eingelagerte Cu^{2+} -Ion reduziert ist, so sollte die Suszeptibilität bei Zimmertemperatur auf etwa $1220 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ sinken, d. h. sich um 11,4 % erniedrigen. Die obige Formulierung mit $1/3$ des eingelagerten Kupfers als $\text{Cu}(\text{I})$ läßt einen Wert von nur $900 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ erwarten.

Das eingelagerte WCl_6 besitzt einen temperaturunabhängigen Diamagnetismus, der sogar noch über dem Wert für das freie WCl_6 liegt. Paramagnetische W^{5+} -Ionen sind also mit Sicherheit auszuschließen.

Die magnetischen Messungen zeigen also, daß in diesen beiden Verbindungen die Kationen des eingelagerten Metallchlorids nicht als Elektronenacceptoren wirken. Vermutlich ermöglichen auch hier die geringen Mengen des zusätzlich aufgenommenen Chlors die Einlagerung.

[28] G. R. Hennig: Proceedings 1st and 2nd Conference on Carbon. University of Buffalo 1956, S. 103.

[29] W. Klemm u. H. Zocher, Z. anorg. allg. Chem. 227, 201 [1936].

5. Katalytische Eigenschaften

Über die katalytischen Eigenschaften der Metallchlorid-Graphitverbindungen ist bisher nur wenig bekannt. Ihr Studium könnte jedoch von Interesse sein: möglicherweise erhält man durch die Einlagerung bestimmter Halogenide in Graphit Katalysatoren mit selektiven Eigenschaften.

Eine erste Untersuchung in dieser Richtung befaßte sich mit der katalysierten Bildung von Bromwasserstoff aus den Elementen an Graphit und zwei Einlagerungsverbindungen, nämlich CdCl_2 - und InCl_3 -Graphit [30]. Diese Verbindungen wurden gewählt, weil sie thermisch stabil sind und von den Reaktionspartnern nicht angegriffen werden. Als Maß für die durch Halogenid-Einlagerung hervorgerufene Änderung der katalytischen Eigenschaften diente die Größe der Aktivierungswärme. Für die homogene HBr -Bildung beträgt die Aktivierungswärme nach *Bodenstein* 41 kcal/Mol [31]. Mit Graphit als Katalysator wurde ein Wert von nur 12–13 kcal/Mol erhalten in recht guter Übereinstimmung mit *Schwab* und *Lober* [32], die an Aktivkohle eine Aktivierungswärme von 15 kcal/Mol fanden. Mit den beiden Metallchlorid-Einlagerungsverbindungen als Katalysatoren lag die Aktivierungswärme beträchtlich höher. Sie betrug für InCl_3 -Graphit (2. Stufe) 26 kcal/Mol und für CdCl_2 -Graphit (1. Stufe) 30 kcal/Mol.

Die durch die Einlagerung hervorgerufene Erhöhung der Aktivierungswärme findet eine Erklärung in der Konstitution der Einlagerungsverbindungen. Man weiß, daß bei der Katalyse der Bromwasserstoff-Bildung an Kohlenstoff die Brommoleküle an der Oberfläche des Katalysators adsorbiert und dabei aktiviert werden. Mehrere Befunde sprechen dafür, daß die Brommoleküle – zumindest bevorzugt – an den Basisflächen der Graphitkristalle adsorbiert werden [33–35]. Die Aktivierung

[30] E. Stumpf u. W. Rüdorff, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 66, 648, (1962).

[31] M. Bodenstein u. S. Lind, Z. physik. Chem. 57, 168 (1907).

[32] G.-M. Schwab u. F. Lober, Z. physik. Chem., Abt. A 186, 321 (1940).

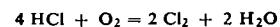
[33] W. Rüdorff, Z. anorg. allg. Chem. 245, 383 (1940).

[34] U. Hofmann u. W. Höper, Naturwissenschaften 32, 225 (1944).

des Broms hat man sich so vorzustellen, daß die Brommoleküle Elektronen aus dem Leitfähigkeitsband des Graphits zu sich herüberziehen und dabei zu Br_2^- polarisiert werden. Die Polarisation braucht nicht so weit zu gehen, daß Elektronen von den chemisorbierten Molekülen aufgenommen werden. In den Einlagerungsverbindungen ist nun die Verschiebung der π -Elektronen in Richtung auf die adsorbierten Br_2 -Molekülen erschwert, was die Aktivierungsenergie erhöht. Das mit dem Metallchlorid im Graphit zusätzlich gebundene Chlor wirkt selbst als Elektronenacceptor und erniedrigt die Elektronenkonzentration im Leitfähigkeitsband.

Nach dieser Vorstellung sollte eine Reaktion, bei der Elektronen von den chemisorbierten Molekülen zum Katalysator hinübergezogen werden, d. h. eine Donatorreaktion, durch Metallchlorid-Einlagerungsverbindungen besser katalysiert werden als durch Graphit. Dies ist tatsächlich der Fall, wie neuere Untersuchungen am Beispiel der Dehydrierung der Ameisensäure gezeigt haben [11].

Schließlich sei auf die Möglichkeit hingewiesen, Reaktionen des Graphits selbst durch die Einlagerung von Metallchloriden zu katalysieren. Ein Beispiel ist die Reaktion:



an CuCl_2 -Graphit als Katalysator. Schon bei 425°C tritt ein starker Abbrand des Graphits ein, und neben Chlor wird Phosgen gebildet. Reiner Graphit wird bei dieser Temperatur von einem HCl/Luft -Gemisch noch nicht merklich angegriffen. Auch andere eingelagerte Metallchloride wie CoCl_2 oder WCl_6 katalysieren die Verbrennung des Graphits. Wahrscheinlich wird auch die Reaktion zwischen Graphit und Chlor durch eingelagerte Metallchloride katalysiert, denn nach Untersuchungen von *Dzurus* und *Hennig* [17] ist der Verbrauch an Chlor bei der Einlagerung eines Metallchlorids wesentlich größer als der im Gitter eingelagerten Menge entspricht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

Eingegangen am 18. Oktober 1962 [A 261]

[35] G. Ruess u. F. Vogt, Mh. Chem. 78, 222 (1948).