

Meßpunkte ebenfalls der Fowler-Funktion anpassen, so daß man rein formal zwei Fowler-Kurven mit den Austrittspotentialen Φ , Φ' und den Mengenkonzstanten M_e , M'_e erhielt (Abb. 7: Φ' betrug stets etwa 1,9 V). Sehr ähnliche Abweichungen fand auch SUHRMANN²³; er führte sie auf das Vorhandensein von Emissionszentren mit unterschiedlicher Austrittsarbeit zurück. Diese Erklärung erscheint hier fraglich, weil auch im flüssigen Zustand des Kaliums die Abweichung von der theoretischen Fowler-Kurve auftritt, in dem die Oberfläche homogen sein sollte.

Andererseits wäre es in der von uns verwendeten Photozelle vielleicht möglich, daß ein zusätzlicher lichtelektrischer Effekt in einer Kalium-Adsorp-

tionsschicht an den Innenwänden der Zelle auftritt. Dünne Schichten zeigen ja häufig ein völlig anderes lichtelektrisches Verhalten als das massive Metall, insbesondere kann die langwellige Grenze zu größeren Wellenlängen verschoben sein. Die „störende Emission“ wirkt sich natürlich nachteilig auf die Auswertgenauigkeit aus; dies kommt in Abb. 5 durch die mit steigender Temperatur größer werdenden Fehlerbreiten zum Ausdruck.

Herr Priv.-Doz. Dr. J. EULER von der Firma Varta, Frankfurt, stellte uns freundlicherweise eine geeichte Thermosäule zur Verfügung. Wir sind ihm auch sonst für wertvolle Beratung bei den optischen Messungen zu Dank verpflichtet. — Dem I. Physikalischen Institut, Gießen, danken wir für einige uns leihweise überlassene Geräte und dem „Fonds der Chemischen Industrie“ für eine Sachbeihilfe.

Zur Struktur der Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen

A. KNAPPWOST und F. D. GRIGUTSCH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 601—606 [1969]; eingegangen am 25. Juli 1967)

Die allgemein übliche Charakterisierung gewaschener Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen nach ihrem Eisenchloridgehalt allein ist unzureichend, weil die aus gesättigten Verbindungen eluierte Eisenchloridmenge eine Funktion der Teilchengröße der Graphitkristalle ist. Diese Ergebnisse stützen die zuerst von RÜDORFF und LANDEL beschriebenen Anschauungen, daß nach Eluieren des Eisenchlorids in den Randzonen die Graphitstruktur zurückgebildet wird. Dadurch wird das Kristallinnere vor einem weiteren Lösungsmittelangriff bewahrt, und die Struktur der ersten Verbindungsstufe bleibt dort erhalten.

Der bisweilen beschriebene Unterschied zwischen Natur- und Synthesegraphit im Eisenchlorid-Maximalgehalt gewaschener Einlagerungsverbindungen läßt sich ebenfalls durch die Teilchengrößenfunktion erklären und braucht nicht auf die unterschiedliche Herkunft der Graphite zurückgeführt zu werden.

In dem vom Lösungsmittel nicht angegriffenen Verbindungskern sind ca. 40% der verfügbaren Schichtfläche nicht mit Eisenchlorid besetzt. Dichtemessungen und Röntgen-Untersuchungen ergeben, daß die Kohlenstoffschichten in diesen Bereichen nicht aufgeweitet sind, sondern den gleichen Schichtabstand wie der reine Graphit aufweisen. Aus der Linienstärke der Röntgenreflexe folgt, daß die Ausdehnung der kohärenten Bereiche mit Graphitstruktur in *c*-Richtung im Mittel über 800 Å beträgt. Der für Graphit typische anomale Diamagnetismus tritt bei den Einlagerungsverbindungen trotz dieses Graphitanteils nicht auf.

Die ersten der ternären Molekelverbindungen des Graphits, die Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen, wurden von THIELE¹ entdeckt und von RÜDORFF und SCHULZ² näher beschrieben. Nach diesen Untersuchungen entsteht beim Erhitzen von Graphit mit wasserfreiem sublimiertem Eisen(III)-chlorid und nach Absublimieren des überschüssigen Eisen(III)-chlorids im Temperaturbereich von 180—300°C die erste Verbindungsstufe mit 72—60 Gew.-% FeCl₃, bei der Kohlenstoff-

schichten und Eisen(III)-chlorid-Schichten jeweils alternieren. Der Graphitschichtabstand wird von 3,35 Å auf 9,4 Å erhöht. Die Aufweitung ist etwas größer als die Summe der Schichtabstände von reinem Eisen(III)-chlorid und Graphit, die 5,80 + 3,35 = 9,15 Å beträgt. Im Temperaturbereich zwischen 325 und 400°C soll die dritte Verbindungsstufe mit 37—31 Gew.-% FeCl₃ entstehen, bei der auf jeweils drei Kohlenstoffschichten eine Eisenchloridschicht folgt. Die Dimensionen in den Schicht-

¹ H. THIELE, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 407 [1932]; **207**, 340 [1932].

² W. RÜDORFF u. H. SCHULZ, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 121 [1940].



ebenen des Graphits und des Eisen(III)-chlorids bleiben bei der Einlagerung unverändert, so daß infolge der nicht rationalen Achsenverhältnisse beider Gitter keine Koordinationsbeziehung zwischen Kohlenstoff- und Eisenatomen besteht. Danach handelt es sich um zwei ineinandergestellte, scheinbar unabhängige Gitter, deren *a*-Achsen einen Winkel von 30° bilden^{2,3}.

Einige der ternären Graphitverbindungen werden durch Einwirkung von Lösungsmitteln vollständig zersetzt, während andere, zu denen auch Graphit-Eisen(III)-chlorid gehört, nur einen Teil der eingelagerten Substanz abgeben. Bei den letzteren wird der überwiegende, im Graphit verbleibende Anteil von den Lösungsmitteln nicht mehr beeinflußt, also weder solvolysiert noch solvatisiert. Das eingelagerte Eisenchlorid ist Austauschreaktionen mit wäßrigen Eisen(III)-chlorid-Lösungen nicht zugänglich, wie LAZO und HOOLEY⁴ mit radioaktiv markiertem Eisen nachweisen konnten.

RÜDORFF und LANDEL⁵ haben die beschränkte Lösungsmittelinwirkung damit erklärt, daß die Graphitschichten in den Randbezirken nach Eluieren der zwischengelagerten Substanzen auf den ursprünglichen Graphitschichtabstand zusammentreten und dadurch das Kristallinnere vor einem weiteren Lösungsmittelangriff bewahren sollen. Zum Beweis wird beim Graphit-Eisen(III)-chlorid eine geringfügige Abhängigkeit des maximalen Eisenchloridgehalts gewaschener Verbindungen von der Teilchengröße angeführt:

56,7 Gew.-proz. FeCl_3 bei Graphitkristallen der Siebfraction 100–900 Maschen pro cm^2 (ca. 200–600 μ Teilchendurchmesser), 52,4 Gew.-proz. FeCl_3 bei der Siebfraction 900–2500 Maschen/ cm^2 (ca. 100–200 μ Teilchendurchmesser). Ein feinteiliger Pudergraphit, dessen Teilchengröße nicht angegeben wird, hatte nach dem Auswaschen ebenfalls 52,4 Gew.-proz. FeCl_3 .

Entsprechende Beobachtungen haben RÜDORFF und LANDEL an Graphit-Indiumchlorid gemacht. Bei der Verwendung von graphitiertem Petrolkoks sank der InCl_3 -Gehalt nach dem Auswaschen sogar auf 13,5 Gew.-Proz. Die Zusammensetzung von Einlagerungsverbindungen, bei denen synthetischer Graphit verwendet worden ist, soll allerdings häufig von den Herstellungsbedingungen dieser Graphite

abhängig sein⁶. Speziell bei Graphit-Eisenchlorid haben HUGHES und DANIEL⁷ dieses Verhalten aus ihren Experimenten geschlossen, und PLATZER⁸ hat an graphitiertem Petrolkoks sowohl für Graphit-Sulfat als auch für Graphit-Eisenchlorid eine Funktion der maximal eingelagerten Menge von der Graphitierungstemperatur nachgewiesen. Ob dieser Effekt auch bei der Einlagerung von Indiumchlorid in graphitierten Petrolkoks eine Rolle spielen könnte, wird in der oben zitierten Arbeit nicht erwähnt.

Bildung und Stabilität von Graphit-Eisen(III)-chlorid

In Übereinstimmung mit den Angaben von COWLEY und IBERS³ und abweichend von den beschriebenen Ergebnissen von RÜDORFF und SCHULZ² können wir aufgrund unserer Untersuchungen bei dem oben beschriebenen Darstellungsverfahren die Bildung ausgeprägter temperaturabhängiger Stufen nicht bestätigen. Im gesamten Temperaturbereich zwischen 180 und 400°C entstehen Verbindungen, deren Zusammensetzung zwischen reinem Graphit und der ersten Verbindungsstufe mit maximalem Eisenchloridgehalt kontinuierlich variabel ist. Diese experimentellen Ergebnisse sind folgendermaßen zu erklären: Beim Absublimieren des Eisenchlorids von der Einlagerungsverbindung wird ein Gleichgewichtszustand erreicht, wenn das absublimierte Eisenchlorid und das eingelagerte Eisenchlorid den gleichen Dampfdruck haben. Der Dampfdruck des Eisenchlorid-Sublimats ist eine eindeutige Temperaturfunktion, der Dampfdruck des eingelagerten Eisenchlorids ist eine Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung der Einlagerungsverbindung. Für eine Beschreibung des Gleichgewichts müssen zwei der drei Variablen bestimmt sein. Die endgültige Zusammensetzung der Einlagerungsverbindung ist folglich auch von der Temperatur des absublimierten Eisenchlorids abhängig und nicht nur, wie bisher angenommen, von der Temperatur der Einlagerungsverbindung während der Reaktion. Die Gleichgewichtsbedingungen lassen sich über den ganzen Temperaturbereich zwischen 180 und 400°C für verschiedene Eisenchloridgehalte der Verbindungen erfüllen.

³ J. M. COWLEY u. J. A. IBERS, *Acta Cryst.* **9**, 421 [1956].

⁴ R. M. LAZO u. J. G. HOOLEY, *Canad. J. Chem.* **34**, 1574 [1956].

⁵ W. RÜDORFF u. A. LANDEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **293**, 327 [1958].

⁶ A. R. ÜBBELOHDE u. F. A. LEWIS, *Graphite and its Crystal Compounds*, Oxford 1960.

⁷ R. I. HUGHES u. S. G. DANIEL, *Proc. Inst. Mech. Engrs.* London 1964–1965.

⁸ N. PLATZER, *J. Chim. Phys.* **58**, 120 [1961].

Unsere Ergebnisse werden durch Messungen der Einlagerungsisothermen von HOOLEY und BARTLETT⁹ gestützt. Danach lassen sich bei 300°C in Abhängigkeit vom Dampfdruck des Eisen(III)-chlorids kontinuierlich variabel zusammengesetzte Einlagerungsverbindungen herstellen, von denen die einzige über einen endlichen Druckbereich konstant zusammengesetzte Verbindung die gesättigte bei FeCl₃-Drucken über 250 Torr ist. Bei 350°C tritt außerdem eine Stufe in der Isothermen auf, die der zweiten Einlagerungsstufe entspricht. Hervorzuheben ist, daß die von HOOLEY und BARTLETT gemessenen Einlagerungsisothermen eine starke Hysterese zeigen, so daß selbst bei Einstellung eines definierten Eisenchloriddampfdrucks die Zusammensetzung eines ungesättigten Reaktionsproduktes davon abhängt, ob es aus den Komponenten synthetisiert oder durch isothermen Abbau aus eisenchloridreicheren Verbindungen dargestellt wird.

In der Literatur sind 180°C als untere Temperaturgrenze für die Verbindungsbildung angegeben. Unsere Messungen der Einlagerungsgeschwindigkeit haben ergeben (Abb. 1), daß die Reaktion bereits bei

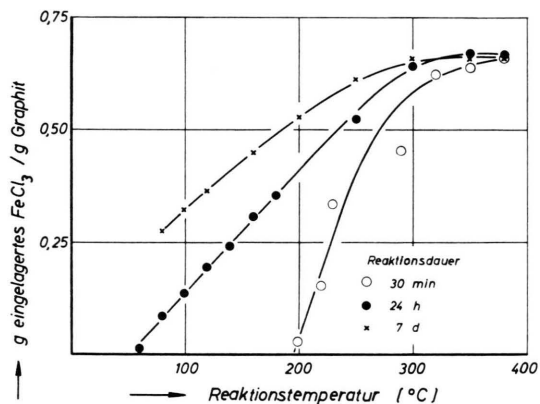


Abb. 1. Einlagerung von Eisen(III)-chlorid in Graphit als Funktion der Reaktionszeit und der Reaktionstemperatur. Die Gehaltsangaben beziehen sich auf gewaschene Verbindungen.

ca. 80°C erfolgt. Zur Bestimmung der in Abb. 1 erhaltenen Meßwerte wurden Graphitproben von 35–50 μ Teilchendurchmesser mit einem Überschuß an Eisenchlorid gründlich vermischt, auf die Reaktionstemperatur erhitzt und nach Ablauf der Versuchsdauer abgeschreckt. Die Proben wurden bei Zimmertemperatur mit 2*n*-Salzsäure gewaschen, bis auf Rhodanidzusatz keine Rotfärbung mehr

erfolgte, bei Zimmertemperatur getrocknet und analysiert. (Die Auswaschrates steigt nach längerem Trocknen der Präparate bei 100°C, worauf bereits RÜDORFF und LANDEL hingewiesen haben.) Beim Auswaschen der Proben wird aus dem Reaktionsgemisch nicht nur Eisenchlorid entfernt, das nicht mit Graphit reagiert hat, sondern auch eingelagertes Eisenchlorid aus den Randzonen der Verbindungen. Die analytisch bestimmte Eisenchloridmenge ist infolgedessen kleiner als die ursprünglich eingelagerte. Experimentell läßt sich der ausgewaschene Anteil des bereits eingelagerten Eisenchlorids nicht bestimmen, jedoch aus der noch zu beschreibenden Teilchengrößenfunktion des Maximalgehalts abschätzen.

Die Streuung der Meßwerte bei den Versuchen mit kurzer Reaktionsdauer ist darauf zurückzuführen, daß die Aufheizdauer in diesen Fällen von der Größenordnung der gesamten Reaktionsdauer ist.

Die Tatsache, daß das Eisenchlorid bereits bei ca. 80°C eine beträchtliche Beweglichkeit im Graphit aufweist, ist für den Auswaschvorgang von Bedeutung. Werden Graphit-Eisen (III)-chlorid-Verbindungen bei Temperaturen um 80°C und höher ausgewaschen, so diffundiert Eisenchlorid aus dem Kristallinnern in Zonen, die für den Auswaschprozeß zugänglich sind. Einlagerungsverbindungen mit definierten Eisenchloridgehalten nach dem Auswaschen erhält man daher nur bei Waschttemperaturen unter 50°C. Nur unter diesen Bedingungen sinkt die Auswaschrates auf analytisch vernachlässigbare Eisenchloridmengen in der Waschflüssigkeit trotz hoher Eisenchloridgehalte im Kristallinnern.

Wegen der gesteigerten Beweglichkeit des Eisenchlorids im Graphit bei Temperaturen über 80°C ist das Trocknen der Graphit-Eisen (III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen bei Temperaturen über 50°C ebenfalls zu vermeiden.

Die Teilchengrößenabhängigkeit des maximalen Eisenchloridgehalts

Bei einem Zutreffen der beschriebenen Vorstellungen über die Vorgänge beim Auswaschen der Graphiteinlagerungsverbindungen ist für Einlagerungsverbindungen mit kleinen Teilchengrößen eine starke Abnahme des maximalen Eisenchloridgehalts zu erwarten, da der vom Lösungsmittel

⁹ J. G. HOOLEY u. M. BARTLETT, Carbon **5**, 417 [1967].

angegriffene Kristallanteil mit sinkender Teilchengröße zunehmen sollte. Wir haben daher den Einfluß der Teilchengröße auf den Eisenchloridgehalt eingehend untersucht, wobei diese Untersuchungen auf besonders feinkristalline Graphite ausgedehnt wurden.

Um eventuelle durch die Herstellungsverfahren bedingte strukturelle Unterschiede verschiedener Graphitsorten auszuschließen, wurden Graphitproben aus Naturgraphit gleicher Herkunft, jedoch unterschiedlichen Zerkleinerungsgrads zwischen 0,5 und 600 μ unter gleichen Bedingungen mit Eisen(III)-chlorid gesättigt. Die Einlagerungsverbindungen wurden bei Zimmertemperatur mit 2*n*-Salzsäure gewaschen, bis nach Rhodanidzusatz keine Rotfärbung mehr festzustellen war.

Nach dem Auswaschen der Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen war im Teilchengrößenbereich zwischen 1 und 70 μ eine starke Abhängigkeit des maximalen Eisen(III)-chloridgehalts von der Teilchengröße festzustellen (Abb. 2): Bei Kristallen von 300–600 μ Teilchengröße betrug der maximale Eisen(III)-chloridgehalt 55,8 Gew.-proz. bei 0,5–2 μ Teilchendurchmesser maximal 7,5 Gew.-proz. FeCl₃. Messungen an anderen Graphitsorten, Synthesegraphite eingeschlossen, entsprachen ebenfalls diesem Kurvenverlauf.

Wird die Eluation bei höheren Temperaturen vorgenommen, so können die Einlagerungsverbindungen vollständig abgebaut werden. Über entsprechende kinetische Eluationsergebnisse an Graphit-Eisen(III)-chlorid und Graphit-Kupfer(II)-chlorid im Temperaturbereich zwischen 60 und 185 °C werden wir demnächst berichten.

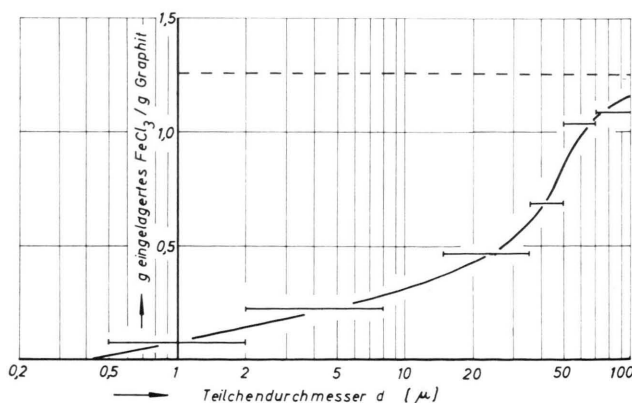


Abb. 2. Maximaler Eisenchloridgehalt gewaschener Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen als Funktion der Teilchengröße. Die Parallele zur Abszissenachse entspricht dem beobachteten Maximalgehalt von 55,8 Gew.-Proz. FeCl₃ bei Kristallen von 300–600 μ Teilchengröße.

Der Verlauf der Kurve in Abb. 2 genügt den zuerst von RÜDORFF und LANDEL beschriebenen Vorstellungen, daß der Auswaschvorgang auf die Randbezirke beschränkt ist, während die Einlagerungsverbindung im Kristallkern unverändert

bleibt. Der geringe Eisenchloridgehalt bei kleinen Kristallen resultiert aus der relativ starken Zunahme des Randzonenanteils. Die Breite der ausgewaschenen Graphitzone sollte sich aus dem Kurvenverlauf durch Extrapolation auf den Eisenchloridgehalt null zu 0,1 bis 0,5 μ ergeben. Einlagerungsverbindungen von Kristallen mit kleineren Teilchendurchmessern sollten danach völlig eluiert werden. Dieser Schluß trifft jedoch nicht zu, da die Breite der ausgewaschenen Zone nach unseren Untersuchungen ebenfalls eine Funktion des Teilchendurchmessers bzw. der dem Teilchendurchmesser ungefähr proportionalen Dicke der Kristalle ist. Die Breite der ausgewaschenen Zone nimmt mit sinkender Teilchengröße dem absoluten Betrag nach ebenfalls ab, während der eluierte Kristallanteil zunimmt. Die experimentell ermittelte Auswaschrategie klingt infolgedessen unter gleichen Versuchsbedingungen wegen der weiterreichenden Lösungsmittelinwirkung bei großen Kristallen zeitlich langsamer ab als bei kleinen.

Die allgemein übliche Charakterisierung gewaschener Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen nach ihrem Eisenchloridgehalt allein erweist sich daher als unzureichend. Durch den Teilchengrößeneffekt bedingt können Einlagerungsverbindungen gleichen Eisenchloridgehalts verschiedene Strukturen haben. Entsprechend können Einlagerungsverbindungen trotz eines unterschiedlichen Eisenchloridgehalts den gleichen strukturellen Aufbau aufweisen.

Unterschiede im maximalen Eisenchloridgehalt zwischen gewaschenen Eisenchlorid-Einlagerungsverbindungen aus natürlichem Graphit von ca. 200 μ Teilchengröße und Verbindungen aus Synthesegraphit von 40–60 μ Teilchengröße, wie sie von HUGHES und DANIEL⁷ festgestellt wurden, lassen sich durch den beschriebenen Teilchengrößeneffekt erklären und müssen nicht auf die unterschiedliche Herkunft der Graphite zurückgeführt werden, zumal die ungewaschenen Proben gleiche Eisenchloridmaximalgehalte aufweisen.

Die Struktur der gewaschenen Verbindungen

Die Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen, die durch Waschen der gesättigten Verbindungen entstehen, setzen sich aus einer eluierten Randzone mit Graphitstruktur und einem vom Lösungsmittel nicht beeinflussten Kern der Kristalle

mit der Struktur der ersten Verbindungsstufe zusammen, in dem Kohlenstoff- und Eisen(III)-chloridschichten alternieren und identische Schichten einen Abstand von 9,4 Å haben.

Bei den Röntgen-Untersuchungen ist mit abnehmender Teilchengröße der gewaschenen gesättigten Verbindungen ein Anstieg der relativen Intensitäten der Graphitreflexe festzustellen (Abb. 3), ein Beweis dafür, daß mit sinkender Teilchengröße der Graphitanteil zunimmt und die eluierte Randzone

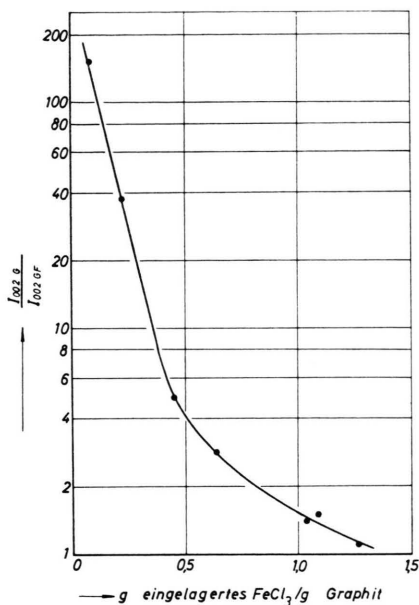


Abb. 3. Das Intensitätsverhältnis der Röntgenreflexe 002 Graphit (G) und 002 Graphit-Eisen(III)-chlorid (GF) als Funktion des teilchengrößenbedingten maximalen Eisenchloridgehalts gewaschener Einlagerungsverbindungen.

die Graphitstruktur aufweist. Versuche, die Graphitstruktur der Randzone und ihre Breite durch Elektronenfeinbereichsbeugung direkt nachzuweisen, sind erfolglos verlaufen, weil die Proben auch bei geringer Strahlstromdichte thermisch zersetzt wurden.

Aus dem Verlauf der Intensitäten der Graphitreflexe und aus einem Vergleich der aus röntgenographischen Daten berechneten und der experimentell bestimmten Dichten ist zu schließen, daß sich auch im Verbindungskern, der vom Lösungsmittel nicht angegriffen ist, Anteile mit Graphitstruktur von 3,35 Å Schichtabstand befinden. Dieser Graphitanteil ist darauf zurückzuführen, daß bei der Einlagerung nur ca. 60% der verfügbaren Graphitschichtfläche mit Eisenchlorid besetzt werden. Der

Besetzungsgrad läßt sich aus den röntgenographisch ermittelten Dimensionen der Graphit- und Eisen(III)-chloridschichten und aus dem analytisch ermittelten maximalen Eisenchloridgehalt der Verbindungen berechnen. Die Graphitanteile im Verbindungskern und in der ausgewaschenen Randzone bewirken eine Linienschärfe bei der Röntgenbeugung, die sich von der Linienschärfe grobkristalliner Graphite kaum unterscheidet. Daraus folgt, daß die Ausdehnung der kohärenten Bereiche in c-Richtung im Mittel über 800 Å beträgt. Nur bei einer feinkristallinen Probe mit 0,5–2 µ Teilchendurchmesser war eine deutliche Linienverbreiterung festzustellen, aus der Kohärenzbereiche von ca. 200 Å berechnet wurden. Die geringe Linienverbreiterung bei gleichzeitigem Anstieg der relativen Intensitäten der Röntgen-Reflexe von Einlagerungsverbindungen mit großem eluierten Randanteil ist ein Hinweis dafür, daß in den Randzonen überraschenderweise ebenfalls relativ große kohärente Bereiche vorliegen.

Die experimentell nach der Immersionsmethode bestimmten Dichten der gesättigten eluierten Verbindungen steigen von der Dichte des reinen Graphits ungefähr proportional zur eingelagerten Eisenchloridmenge an (Abb. 4). Eine Berechnung der Dichten aus den Röntgen-Daten ergab den gleichen annähernd linearen Verlauf.

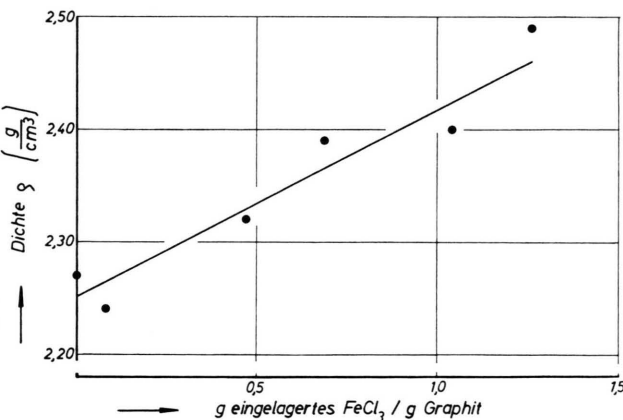


Abb. 4. Die mittlere Dichte gewaschener gesättigter Graphit-Eisen(III)chlorid-Einlagerungsverbindungen als Funktion ihrer Zusammensetzung.

Obwohl die verfügbare Schichtfläche in dem vom Lösungsmittel nicht beeinflussten Kern nur zu 60% mit Eisenchlorid besetzt ist und daneben noch Graphitanteile vorliegen, läßt sich der Besetzungsgrad bzw. der Eisenchloridanteil bei dem oben be-

schriebenen Darstellungsverfahren nicht über das angegebene Verhältnis steigern. Eine nahezu vollständige Besetzung der eingelagerten Eisenchloridschichten soll aber nach HOOLEY und BARTLETT bei Durchführung der Einlagerungsreaktion im Vakuum erfolgen. Wir¹⁰ konnten durch eine Verteilungsreaktion des Eisenchlorids zwischen Graphit und Tetrachlorkohlenstoff mit Eisenchloridbodenkörper bei 250–300°C in Autoklaven Verbindungen herstellen, die nach dem Auswaschen ca. 60 Gew.-Proz. FeCl₃ aufwiesen. Nach diesem Verfahren wurden auch Verbindungen mit der Struktur einer einheitlichen zweiten Stufe hergestellt. Einlagerungsreaktionen mit Eisen(III)-chlorid über Lösungsgleichgewichte sind bereits von GINDEROW und SETTON¹¹ bei 50–100°C in Nitromethan und Nitroäthan durchgeführt worden. In wäßriger Lösung sind derartige Verteilungsreaktionen nicht zu beobachten, weil die FeCl₃-Aktivität infolge Hydratation für eine Einlagerung zu gering ist, so daß stets ein Abbau der Verbindungen erfolgt.

Der für Graphit charakteristische anomale Diamagnetismus, der auf extrem kleine effektive Mas-

sen der Ladungsträger zurückzuführen ist, tritt bei den Einlagerungsverbindungen trotz des Graphitanteils nicht auf¹². Der von KNAPPWOST¹³ beobachtete Abfall der diamagnetischen Suszeptibilität bei abnehmender Größe der Graphitkristalle erfolgt erst bei Teilchengrößen unter 500 Å und kann daher nicht zur Erklärung für das magnetische Verhalten der Einlagerungsverbindungen herangezogen werden. Als Ursache für das Verschwinden des anomalen Diamagnetismus ist eine Änderung der Elektronenkonzentration und aller davon abhängigen elektrischen und magnetischen Eigenschaften anzusehen, die durch die Donator-Acceptor-Wirkung zwischen Graphit und der eingelagerten Substanz hervorgerufen wird. Der Einfluß der elektronischen Wechselwirkung auf die elektrischen Eigenschaften des Graphits wurde von DZURUS und HENNIG¹⁴ studiert. Einflüsse von Dotierungen auf den anomalen Diamagnetismus des Graphits werden von uns noch untersucht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung der Arbeit

¹⁰ A. KNAPPWOST u. H. VOGT, unveröffentlicht.

¹¹ D. GINDEROW u. R. SETTON, C.R. Acad. Sci. Paris **257**, 687 [1963].

¹² W. RÜDORFF, E. STUMPP, W. SPRIESSLER u. F. W. SIECKE, Ang. Chem. **75**, 130 [1963].

¹³ A. KNAPPWOST, Z. Physik. Chem. NF **8**, 352 [1956].

¹⁴ M. L. DZURUS u. G. R. HENNIG, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1051 [1957].