

Beobachtungen von Stapelfehlern bei der Oxydation der zweiten zur ersten Stufe des Graphithydrogensulfats

Ko Young Shin und Hanns-Peter Boehm
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Z. Naturforsch. **39a**, 768–777 (1984); eingegangen am 24. Mai 1984

Observation of stacking disorder during the oxidation of second stage to first stage graphite hydrogensulfate

Graphite has been oxidized to graphite hydrogensulfate with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in concentrated H_2SO_4 . The stage 2 compound formed very rapidly, but further oxidation to stage 1 could be followed conveniently. X-ray diffraction of the intermediate phases showed nonintegral $(00l)$ -reflections indicative of partial interstratification disorder. The interlayer spacing of the stage 1 compound increased with continued oxidation. The degree of oxidation as function of oxidation time has been determined from the position of the minima in the reflectance spectra. The density of the compounds and the ratio of acid molecules to anions in the intercalated layers has been estimated using these data and those of buoyancy measurements. There is a minimum in packing density early in the formation of the first stage. The kinetics of intercalation seems to be first order with respect to the free interlayer spaces.

1. Einleitung

Die bei der Einwirkung eines Gemisches von Schwefel- und Salpetersäure auf Graphit entstehende blaue Verbindung [1] wurde von Hofmann unter Anwendung der Röntgenbeugung als eine Einlagerungsverbindung von Schwefelsäure in Graphit erkannt [2]. Im Graphithydrogensulfat tragen die Kohlenstoffschichten eine positive Schichtladung (Akzeptorverbindung).

Rüdorff und Hofmann untersuchten das Graphithydrogensulfat und andere Graphitsalze eingehend und beobachteten das Auftreten definierter Stufen [3]. In einer n -ten Stufe befinden sich zwischen den intercalierten Schichten (i -Schichten) jeweils n Kohlenstoffschichten (C -Schichten) des Graphitgitters [3]; die 1. Stufen sind also die intercalatreichsten Verbindungen. Rüdorff beschrieb die kristallographischen Daten der einzelnen Stufen der Graphitsalze im Detail [4]. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffschichten wird durch das Einschieben der intercalierten Schichten erheblich aufgeweitet.

Bei einigen Graphiteinlagerungsverbindungen wurde aber auch eine mehr oder minder statistische Verteilung der intercalierten Schichten beobachtet.

So werden regelmäßig gestapelte 2., 3. und höhere Stufen von FeCl_3 -Graphit nur in Gegenwart eines ausreichenden Cl_2 -Partialdrucks erhalten, während mit reinem FeCl_3 stark fehlgeordnete Präparate entstehen [5]. Aus den Verschiebungen der Lagen der Röntgen-Reflexe und den Veränderungen im Linienprofil ließ sich folgern, daß z.B. in einer Verbindung mit dem FeCl_3 -Gehalt einer 2. Stufe Stapelfolgen der 1., 2. und 3. Stufe unregelmäßig aufeinander folgen [6–8]. Eine ähnliche Analyse wurde bereits früher für Tonminerale mit „mixed layer“-Struktur, d.h. mit verschiedenen dicken Wasserschichten infolge unterschiedlich starker Hydratisierung der Zwischenschichtkationen, durchgeführt [9].

Mittels hochauflösender Transmissions-Elektronenmikroskopie ließen sich außerordentlich unregelmäßige Stapelfolgen bei röntgenographisch reinen Stufen von FeCl_3 -Graphit [10, 11] und NiCl_2 -Graphit [12] direkt beobachten. Mit dieser Methode können jedoch nur die allerfeinsten Teilchen untersucht und meistens nur die den Basisflächen der Kriställchen naheliegenden Bereiche erfaßt werden, an denen partielle Zersetzung leicht auftreten kann. Röntgenographisch wird hingegen das gesamte Volumen erfaßt. Mit dem Elektronenmikroskop wurden aber auch fehlerfrei und stufengerecht gestapelte Bereiche beobachtet [11, 12].

Während bei der Bildung von Graphithydrogensulfat mit chemischen Oxydationsmitteln Stufen der

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-P. Boehm, Institut für Anorganische Chemie, Universität München, Meiserstraße 1, D-8000 München 2.

0340-4811 / 84 / 0800-0768 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

allgemeinen Formel $C_{24n}^+HSO_4^- \cdot x H_2SO_4$ erhalten werden (n = Stufenzahl) [3], ließ sich bei der elektrochemischen Oxydation eine bestimmte Phasenbreite der einzelnen Stufen hinsichtlich der Ladung auf den C-Schichten beobachten [13–14]. Dabei verringert sich der Schichtabstand in der 1. Stufe beim Übergang von C_{27}^+ auf C_{21}^+ von 798 auf 788 pm. Dieser Effekt wurde auf die größere Coulombsche Anziehung in der höher oxidierten Verbindung zurückgeführt [13].

Das Volumen zwischen den HSO_4^- -Ionen im Schichtzwischenraum wird mit neutralen H_2SO_4 -Molekülen ausgefüllt. Aus Auftriebsmessungen wurden Werte für x von 2,5 [15] und 2,43 [16, 17] für die Formel $C_{24n}^+HSO_4^- \cdot x H_2SO_4$ ermittelt. Das Verhältnis HSO_4^-/H_2SO_4 hängt natürlich von der Ladungsdichte in den Schichten ab. Die Dichte der intercalierten Schicht wurde ein wenig größer als die Volumendichte von H_2SO_4 gefunden [15, 17]. Rüdorff und Hofmann hatten bei pyknometrischen Messungen ein Verhältnis von $x = 2,4$ bestimmt [3], bei der Formulierung aber dem ganzzahligen Verhältnis 2 den Vorzug gegeben.

Wir berichten hier über Beobachtungen bei der chemischen Oxydation von Graphit zum Graphithydrogensulfat. Die Reaktion wurde nach verschiedenen Zeiten durch rasches Abfiltrieren abgebrochen und das Reaktionsprodukt mit verschiedenen Methoden charakterisiert. Bereits in sehr kurzer Zeit war die 2. Stufe des Graphitsalzes gebildet, so daß erst der Verlauf der weiteren Oxydation zur 1. Stufe verfolgt werden konnte. Dabei erfolgte der Einschub der weiteren Intercalationsschichten zu einem merklichen Teil statistisch, so daß unregelmäßige Stapelung auftritt. Es treten Unterschiede in den Schichtabständen und in den Dichten der Intercalatschichten auf, die auf verschiedene Ordnungsgrade in den Schwefelsäure-Schichten hinweisen.

2. Experimenteller Teil

2.1. Ausgangsmaterial: Für die Untersuchungen wurde Naturgraphit von Kropfmühl bei Passau verwendet (99,8% C, Siebfraction S40), aus dem durch weiteres Sieben eine Fraktion mit einem Teilchendurchmesser von 0,1 bis 0,2 mm isoliert wurde. Feinere Anteile wurden entfernt, indem man eine Suspension des Graphits in konzentrierter Schwefel-

säure sedimentieren ließ und die in der Schwebbleibenden Anteile verwarf.

Die Dichte des Graphits wurde pyknometrisch (unter Xylol) zu $2,253 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$ bestimmt. Der Schichtabstand beträgt $335,41 \pm 0,07 \text{ pm}$.

2.2. Oxydation zu Graphitsalz: Jeweils 0,16 g des Graphits wurden mit 10 ml einer Lösung von 7,36 g $(NH_4)_2S_2O_8$ in 50 ml konzentrierter Schwefelsäure (ca. 98%) bei Raumtemperatur (ca. 22 °C) oxydiert. Die Reaktion wurde nach vorbestimmter Zeit abgebrochen, indem rasch über einen Glasfilter abfiltriert und mit konzentrierter Schwefelsäure nachgewaschen wurde, wobei die Präparate stets von Schwefelsäure bedeckt blieben.

2.3. Röntgen-Aufnahmen: Für die Debye-Scherrer-Aufnahmen (Cu-K α -Strahlung, 57,3 mm Kammer-radius) wurden Kapillaren aus Lindemann-Glas durch abwechselndes Anlegen von Vakuum und Luftdruck mit einer konzentrierten Suspension des Graphitsalzes gefüllt. Die Präparate wurden, falls erforderlich, durch Zentrifugieren verdichtet. Die Reflexlagen wurden mit einer Meßeinrichtung mit Meßlupe vermessen. Testaufnahmen mit NaCl und Si ergaben exakt die d -Werte der ASTM-Kartei. Die Filme wurden auch mit einem Mikrodensitometer ausgewertet.

2.4. Reflexionsspektren: Es wurde das mit einem Zusatz für Messungen der diffusen Reflexion ausgestattete Spektralphotometer 555 von Perkin-Elmer verwendet. Zur Vermeidung von Bläschenbildung wurden die mit der Suspension des Graphitsalzes in H_2SO_4 beschickten Küvetten evakuiert und zugleich mit Ultraschall behandelt. Am Ende lagen die Graphitplättchen parallel zur Wand der Küvette. Es wurde geprüft, welchen Einfluß die Quarzglasfenster auf die Spektren haben, da normalerweise Pulverproben ohne Fenster gemessen werden. Mit einer auf gleiche Weise mit $BaSO_4$ gefüllten Küvette ließ sich gegen einen $BaSO_4$ -Weißstandard eine horizontale 100%-Linie erhalten. Mit zwei verschiedenen Geräteeinstellungen [18] wurden die Bereiche 840–400 nm und 840–200 nm gemessen. Bei höherer Energie als 5 eV werden die Messungen wegen beginnender Absorption des Quarzglases ungenau.

2.5. Auftriebsmessungen: Die Messungen wurden im Prinzip wie früher beschrieben [15–17] durchgeführt. Eine Einwaage von jeweils 160,0 mg Graphit

wurde in einem kleinen Filtertiegel nach abgebrochener Oxydation unter konzentrierter Schwefelsäure mit einer empfindlichen Waage auf $\pm 10 \mu\text{g}$ gewogen, wobei darauf geachtet wurde, daß der dünne Aufhängedraht aus Platin stets gleich weit in die Säure tauchte. Das unter gleichen Bedingungen ermittelte Leergewicht des Gefäßes wurde abgezogen. Mittelwerte aus mehreren Versuchen wurden für die Rechnungen verwendet. Die Dichte der verwendeten Schwefelsäure betrug $1,836 \text{ g/cm}^3$ bei 22°C .

3. Ergebnisse

3.1. Ammoniumpersulfat als Oxydationsmittel

Bei der elektrochemischen Oxydation in konzentrierter Schwefelsäure wurden in Übereinstimmung mit früheren Befunden [13, 14, 19] stets nur gut geordnete Stufen beobachtet. Nach der vollständigen Oxydation zur 2. Stufe lassen sich z. B. bei weiterer Oxydation bereits die Röntgen-Reflexe der 1. Stufe erkennen. Das mag daran liegen, daß die elektrochemische Oxydation mit sehr kleinen Stromdichten, d. h. äußerst langsam vorgenommen wurde, da nur dann gut strukturierte Potentialkurven beobachtet werden. Wir haben deshalb zur Oxydation mit Oxydationsmitteln gegriffen, die eine schnelle Oxydation erlauben, bei der vielleicht thermodynamisch instabile, weniger gut geordnete Zwischenstufen beobachtet werden können. Besonders gut geeignet erschienen Peroxodisulfat-Ionen, da deren Reduktionsprodukt, SO_4^{2-} - oder HSO_4^- -Ionen, den zu intercalierenden Ionen entspricht. Es blieb noch die Frage zu klären, ob $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -Ionen anstelle von HSO_4^- -Ionen in den Graphit eingelagert werden. Der Graphit wurde mit einer Lösung von $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ in konzentrierter H_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen oxydiert und durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure der jeweiligen Temperatur von anhaftendem Oxydationsmittel befreit. Dann wurde in Schwefelsäure suspendiert und nach einigem Stehen eine Lösung von Titansulfat zugesetzt. Nach Oxydation unterhalb $+7^\circ\text{C}$ trat eine gelbe Färbung des Peroxotitanylkomplexes auf, nicht aber, wenn bei höherer Temperatur oxydiert worden war. Beim raschen Aufwärmen von Suspensionen der unterhalb $+7^\circ\text{C}$ oxydierten Graphitsalze (durch Eintauchen im Reagenzglas in heißes Wasser) trat starke Gasentwicklung auf, die die Gra-

phitflocken an die Oberfläche riß. Nach Oxydation bei $+13^\circ\text{C}$ trat dieser Effekt nicht auf; das Graphitsalz blieb am Boden des Reagenzglases liegen. Bei tiefer Temperatur wird also Peroxodisulfat intercaliert, nicht aber bei Raumtemperatur. Für eine $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -haltige 1. Stufe wurde ein Schichtabstand von 804 pm festgestellt, während er sonst bei $801,1 \text{ pm}$ lag (siehe unten).

3.2. Röntgenographische Charakterisierung

Der Flockengraphit wurde nunmehr bei Raumtemperatur verschiedene Zeit lang oxydiert. Bereits nach 2 Minuten war der Graphit vollständig zur 2. Stufe oxydiert. Da die Anwendung kürzerer Oxydationszeiten in kontrollierter Weise nicht praktikabel war, konnte nur der Verlauf der weiteren Oxydation untersucht werden.

In Abb. 1 sind die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung in Form eines Strichdiagramms dargestellt. Nach einer Oxydationszeit von 10 Minuten traten neben Reflexen der 1. Stufe zusätzlich Reflexe mit geringerer Intensität auf, deren Lage ungefähr den Reflexen (001), (003), (004) und (006) der 2. Stufe entsprach, aber dennoch deutliche Abweichungen davon zeigte. Die Verschiebung ist unregelmäßig. Alle Reflexe der Graphitverbindung waren merklich verbreitert. Nach längerer Oxydationszeit waren die Reflexe deutlich schärfer. So nahm z. B. die Halbwertsbreite von (003) der 1. Stufe von $1,7 \text{ mm}$ ($0,85^\circ \cdot 2\theta$) nach 10 und nach 15 Minuten auf $1,0 \text{ mm}$ ($0,50^\circ$) nach 35 Minuten ab. Der benachbarte (004)-Reflex der 2. Stufe nach 2 Minuten hatte eine Breite von $1,2 \text{ mm}$ ($0,6^\circ$). Die Bereiche der 1. Stufe waren also anfangs sehr dünn, in

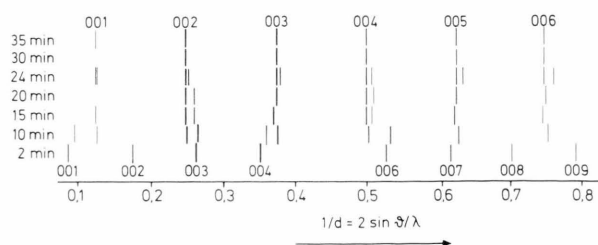


Abb. 1. Röntgenographische Charakterisierung der Oxydationsprodukte nach verschiedenen langer Oxydation mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung. Die relative Intensität der Reflexe ist durch drei verschiedene Strichstärken angedeutet. Die Indizierung für die 1. Stufe ist oben angegeben, die für die 2. Stufe unten (bezogen auf eine Periode $\text{ABi} \dots$, d. h. eine Verdopplung infolge der Stapelung der Schichten $\text{ABiBAi} \dots$ ist nicht berücksichtigt).

Richtung der *c*-Achse kleiner als ca. 70 nm. Die restliche „zweite Stufe“ nach 10 Minuten war, wie weiter unten diskutiert wird, durch einzelne zwischengeschobene Intercalatschichten stark gestört. Bei allen Aufnahmen trat nur ein sehr schwacher Reflex auf, der sich als (*hkl*)-Reflex, nämlich als (111) einer 1. Stufe indizieren läßt (bezogen auf $c_0 = 801$ pm). Es läßt sich daher nicht mit Sicherheit entscheiden, ob in der 1. Stufe turbostratische oder dreidimensionale Ordnung vorlag. In keinem Fall wurde ein Hinweis auf eine Modifikation mit der Stapelfolge $\text{AiBi} \dots$ [4] erhalten.

Nach einer Oxydationszeit von 15 und von 20 Minuten traten außer den Reflexen der 1. Stufe zusätzlich schwache Begleiter von (002) und (004) auf (Abbildung 1). Die Abstände zum Hauptreflex sind in beiden Fällen jeweils gleich. Nach 20 Minuten Oxydation war die Intensität dieser Satelliten sehr gering. Ferner war mit sehr geringer Intensität ein sehr diffuser Reflex nahe dem 2 θ -Wert für (002) von Graphit zu erkennen. Bei 15 Minuten Oxydationszeit traten in den *d*-Werten der (00*l*)-Reflexe der 1. Stufe kleine Abweichungen von ca. ± 1 pm von den berechneten Werten auf.

Bemerkenswerterweise traten nach 24minütiger Oxydation zwei Phasen einer 1. Stufe mit etwas verschiedenen I_c -Werten auf: 801,1 pm (intensiv) und 788,6 pm (schwächer). Die (00*l*)-Reflexe beider Phasen folgten streng periodisch aufeinander, es waren keine Abweichungen von den zu erwartenden Lagen festzustellen. Nach 30 Minuten und 35 Minuten traten nur die Reflexe der normalen 1. Stufe auf.

Die für die 1. Stufen beobachteten I_c -Werte sind in Tab. 1 mit Vergleichswerten aus der Literatur zusammengefaßt. Es traten Unterschiede auf, die unten diskutiert werden.

3.3. Reflexionsspektren

Durch die Einlagerungsreaktion wird die Konzentration der Ladungsträger in den Kohlenstoffschichten und damit das optische Reflexionsvermögen deutlich verändert [23, 24]. Akzeptorverbindungen sind zweidimensionale Metalle. Die Reflexionsspektren zeigen ein Minimum des Reflexionsvermögens, das bei den 1. Stufen im Sichtbaren liegt; auf der langwelligen Seite folgt eine steile Plasmakante (Drude-Kante). Bei den höheren Stufen ist das Minimum zu niedrigeren Energien im infraroten Bereich verschoben. Die Lage des Minimums ent-

Tab. 1. Vergleich der Schichtabstände (I_c) für die 1. Stufe des Graphithydrogensulfats.

| Oxydationszeit ^a bzw. Oxydationsart | I_c in pm | Literaturzitat |
|---|-------------|----------------|
| 10 Min. | 797,3 | |
| 15 Min. | 803,6 | |
| 20–35 Min. | 801,1 | |
| 24 Min. | 788,6 | |
| | (zum Teil) | |
| <i>Vergleichswerte:</i> | | |
| chem. u. elektrochem. | | |
| Oxydation | 798 | [3, 4, 18] |
| elektrochem. Oxydation | 799 | [21] |
| elektrochem. Oxydation | 801 | [22] |
| dto., für C_{28}^+ | 798 | |
| für C_{21}^+ | 788 | [13] |
| dto., für C_{28}^+ | 798 | |
| für C_{24}^+ | 796 | [23] |

^a mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{SO}_4$.

spricht nach der Drude-Theorie der Plasmafrequenz ω_p und steht damit in Beziehung zur Konzentration N der freien Ladungsträger [23]

$$\omega_p = \left(N \frac{e^2}{\epsilon_0} \cdot m^* \right)^{1/2}$$

(SI-Notation, e = elektr. Elementarladung, ϵ = Dielektrizitätskonstante (realer Anteil), ϵ_0 = Permittivität des Vakuums, m^* = effektive Masse der Ladungsträger).

Bei der elektrochemischen Oxydation unter Schwefelsäure wurde bei Oxydationsgraden zwischen C_{27}^+ und C_{21}^+ eine entsprechende Verschiebung der Drude-Kante beobachtet [13]. Röntgenographisch lag dabei stets eine 1. Stufe vor.

Abbildung 2 zeigt die Reflexionsspektren der Graphitsalze nach verschiedenen Oxydationszeiten. Leider erlaubte unser Spektralphotometer keine Messungen über 840 nm hinaus. Tabelle 2 enthält die Lagen der Reflexionsminima nach verschiedenen Oxydationszeiten, und auch den visuellen Farbeindruck. Der Wert für die 2. Stufe ($\text{C}_{48}^+\text{HSO}_4^- \cdot x \text{H}_2\text{SO}_4$) wurde der Literatur entnommen.

Die Beziehung für die Abhängigkeit der Lage der Plasmafrequenz von der Konzentration der freien Ladungsträger erlaubt deren Berechnung und damit die des Oxydationsgrades p aus der Lage des Reflexionsminimums, wenn man für $E = 1,84$ eV den Oxydationsgrad $p = 1$ entsprechend C_{24}^+ ansetzt. Der Oxydationsgrad $p = 0,5$ entspricht der 2. Stufe. Dabei wird angenommen, daß freie Ladungsträger nur in den Kohlenstoffschichten auftreten, so daß die intercalationsbedingte Volumenzunahme bei der

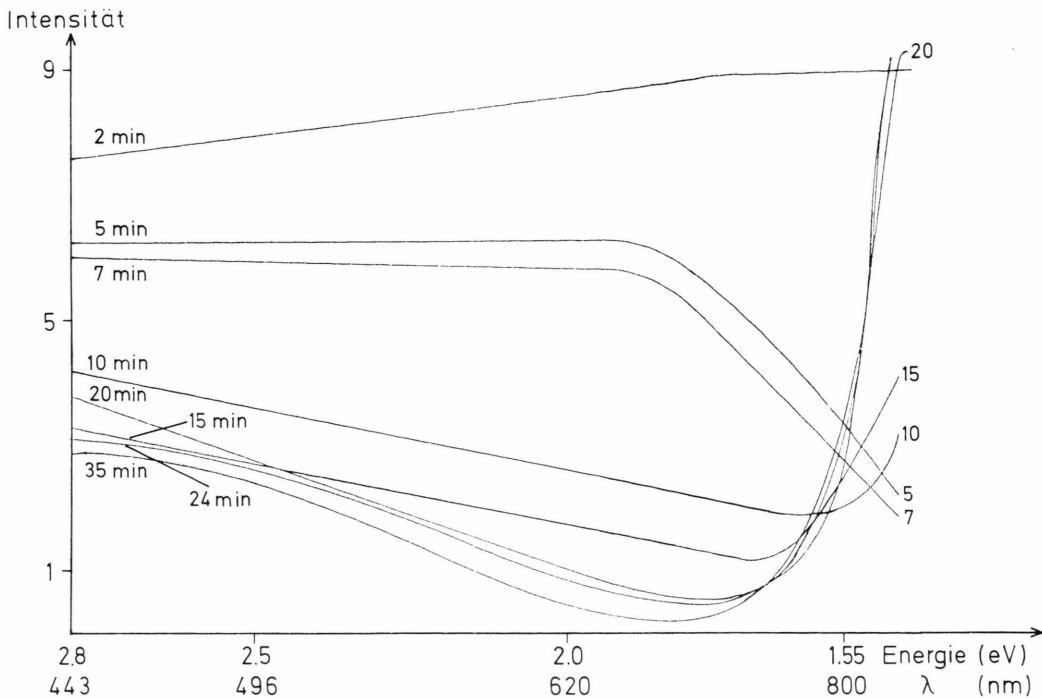


Abb. 2. Veränderung des Reflexionsspektrums des Graphithydrogensulfats in Abhängigkeit von der Oxydationszeit. Ordinate: reflektierte Intensität, willkürliche Einheiten. Das Spektrum nach 30 Minuten war dem nach 35 Minuten sehr ähnlich. Nach 35 Minuten traten keine Änderungen mehr im Reflexionsspektrum auf. Graphit hat in diesem Spektralbereich ein viel stärkeres, mit steigender Wellenlänge leicht ansteigendes Reflexionsvermögen (vgl. Abbildung 3).

Tab. 2. Abschätzung des Oxydationsgrades aus der Lage des Reflexionsminimums.

| Oxydationszeit [min] | Farbe | Reflexionsminimum nm | Reflexionsminimum eV | Oxydationsgrad ^a p | C-Atome pro Ladung (mittlerer Wert) |
|-------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------------|--|
| 2 | schwarz | 960 ^b | 1,29 | 0,49 | 49 |
| 10 | bläulich | 768 | 1,61 | 0,76 | 31,4 |
| 15 | relativ hellblau | 731 | 1,70 | 0,84 | 28,5 |
| 20 | grünblau | 705 | 1,76 | 0,91 | 26,5 |
| 24 | grünblau | 691 | 1,79 | 0,94 | 25,5 |
| 30 | dunkelblau | 682 | 1,82 | 0,97 | 24,7 |
| 35 | stahlblau | 671 | 1,85 | 1 | 24 |

^a bezogen auf $p = 1$ für C_{24}^+ . Der 2. Stufe entspricht der Oxydationsgrad 0,5. ^b entnommen aus [24].

Umrechnung der Konzentration N in Flächenäquivalente in den C-Schichten (ausgedrückt als C-Atome pro Ladung) unberücksichtigt bleiben kann. Wie Hennig fand, variiert das Produkt aus Dielektrizitätskonstante und effektiver Masse bei verschiedenen Graphitverbindungen 1. und 2. Stufe nicht mehr als 10% [23]. Bei der 2. bis 5. Stufe des $SbCl_5$ -Graphits ist der reale Anteil der Dielektrizitätskonstante ebenfalls innerhalb des Meßfehlers von etwa

10% konstant [25]. Da bei unseren Versuchen Gemische von 1. und 2. Stufe vorlagen, erschien es daher zulässig, die Konstanz von $\epsilon \cdot m^*$ anzunehmen.

Vermutlich waren die Präparate mit Oxydationszeiten zwischen 10 und 20 Minuten nicht homogen. Zu Anfang der Oxydation konnte man mit bloßem Auge Flocken verschiedener Färbung erkennen. Wir nehmen vereinfachend an, daß sich die Lage des Minimums durch Superposition der Reflexions-

spektren der einzelnen Flocken als mittlerer Wert ergibt. Die Eindringtiefe des Lichts ist größer als die röntgenographisch ermittelte Dicke kohärent streuender Bereiche. Der auffallend flachere Anstieg der Drude-Kante bei mittleren Oxydationszeiten könnte auf dieser Überlagerung verschiedener Reflexionsspektren beruhen, es könnten aber auch Unterschiede in den Streuzeiten eine Rolle spielen [26].

Wenn auch einige grob vereinfachende Annahmen gemacht werden mußten, erlaubt diese Methode eine Abschätzung des Oxydationsgrades als Funktion der Oxydationszeit. Chemische Bestimmungen des Oxydationsgrades von Graphitsalzen aus dem Verbrauch an Oxydationsmittel oder aus dem Reduktionsvermögen sind schwierig und mit einer erheblichen Ungenauigkeit behaftet [3]. Die Ergebnisse der Tab. 2 erscheinen plausibel.

Die Reflexionsspektren der 10 Minuten und länger oxydierten Proben zeigten im Bereich zwischen 3,2 und 5 eV (390 bis 250 nm) einen nahezu linearen Anstieg, der zu einem breiten Maximum bei etwa 5,9–6 eV abflachte (Abbildung 3). Dieses Maximum beruht auf einer Plasmonen-Anregung, wie sie auch in anderen Graphit-Einlagerungsverbindungen beobachtet wurde, z. B. bei der 1. Stufe des FeCl_3 -Graphits bei 5,9 eV, und die einem $\pi - \pi^*$ Interband-Übergang zugeordnet wird [27].

3.4. Bestimmung des Säure-Anion-Verhältnisses und der Dichte aus Auftriebsmessungen

In den Akzeptorverbindungen wird das zwischen den intercalierten Anionen frei bleibende Volumen mit Neutralkmolekülen aufgefüllt. Bei Graphitsalzen läßt sich das Verhältnis von Säuremolekülen zu Anionen aus dem Auftrieb unter der entsprechenden Säure bestimmen [15, 17]. Bei Kenntnis des Oxyda-

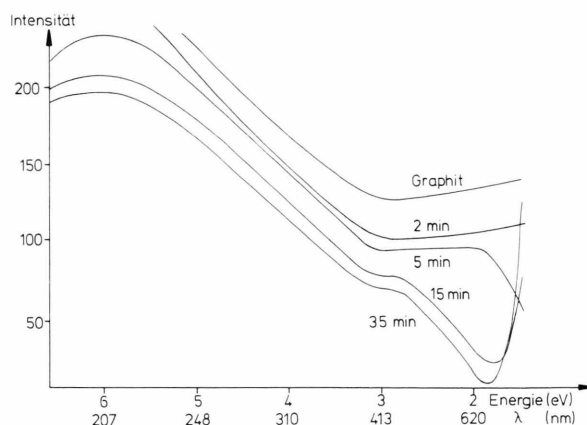


Abb. 3. Reflexionsspektren des Graphithydrogensulfats bei verschiedener Oxydationszeit im Bereich von 200 bis 840 nm (Ordinate: willkürliche Einheiten).

tionsgrades p läßt sich das Säure/Anion-Verhältnis auch für Präparate bestimmen, die nicht definierten, ganzen Stufen entsprechen. Man muß dann nur in die Rechnungen eine „mittlere Stufe“ $\bar{n} = 1/p$ und die gemittelte Dicke der Schichtpakete $\bar{c} = I_c + (\bar{n} - 1) \cdot 335,4 \text{ pm}$ einsetzen.

Unter Verwendung der Symbole m_G = Masse des eingesetzten Graphits, M = Molmasse entsprechend den Indizes, Δm = scheinbare Masse des unter der Säure gewogenen Graphitsalzes, d_s und d_G = Dichte der Säure bzw. des Graphits, $c_0/2$ = Schichtabstand im Graphit (335,4 pm) erhält man folgende Beziehung für das Säure/Anion-Verhältnis x [18]:

$$x = \frac{M_{C_{24}}}{p \cdot M_{H_2SO_4}} \left[\frac{\Delta m}{m_G} + \frac{d_s}{d_G} \cdot \frac{p \bar{c}}{c_0/2} - 1 \right] - \frac{M_{H_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}}$$

In der Tab. 3 sind die gemessenen $\Delta m/m_G$ -Werte und die daraus berechneten Zahlen für das Säure/Anion-Verhältnis x aufgeführt. Für die Produkte nach 10 und 15 Minuten Oxydationszeit wurden da-

Tab. 3. Bestimmung des Säure/Anion-Verhältnisses x aus der Gewichtsabnahme unter konzentrierter Schwefelsäure sowie berechnete Dichten der Graphitsalze und der intercalierten Schicht.

| Oxydationszeit [Minuten] | relative Gewichtsabnahme $\Delta m/m_G$ | Oxydationsgrad p | HX/X ⁻ x | Dichte g/cm ³ | Dichte der i-Schicht g/cm ³ |
|-----------------------------|--|-----------------------|--------------------------|-----------------------------|---|
| 2 | 0,1997 | 0,49 | 2,424 | 2,104 | 1,899 |
| 10 | 0,2016 | 0,76 | 2,372 | 2,058 | 1,886 |
| 15 | 0,1895 | 0,84 | 2,369 | 2,033 | 1,859 |
| 20 | 0,2013 | 0,91 | 2,389 | 2,036 | 1,880 |
| 24 | 0,2059 | 0,94 | 2,402 | 2,037 | 1,887 |
| 30 | 0,2109 | 0,97 | 2,415 | 2,038 | 1,894 |
| 35 | 0,2163 | 1,00 | 2,428 | 2,040 | 1,902 |

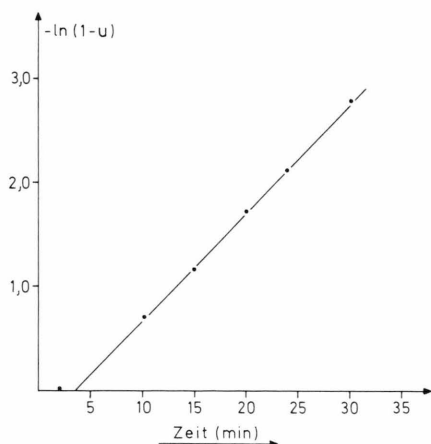


Abb. 4. Kinetik der Oxydation der 2. Stufe des Graphithydrogensulfats zur 1. Stufe; Darstellung als Reaktion 1. Ordnung bezüglich der unbesetzten Schichtzwischenräume.

bei die beobachteten Schichtabstände der Tab. 1 eingesetzt, für 24 Minuten der Schichtabstand der überwiegenden Phase (801,1 pm). Für die reine 1. Stufe (35 Minuten) wurde das gleiche Ergebnis wie früher [16, 17] erhalten. Man erkennt aber deutlich, daß x ein Minimum nach einer Oxydationszeit von 10 und 15 Minuten durchläuft, d.h. die intercalierten Schichten sind in der Übergangsphase etwas weniger dicht gepackt.

Die Dichten der Einlagerungsverbindungen, d_{GIC} , durchlaufen entsprechend der weniger dichten Packung der Bisulfatschichten ebenfalls ein Minimum (Tabelle 3). Sie wurden berechnet [18] nach der Gleichung

$$d_{\text{GIC}} = d_s \left(1 - \frac{(\Delta m/m_G) \bar{n} M_{\text{C}_{24}}}{\bar{n} M_{\text{C}_{24}} + M_{\text{HSO}_4} + x M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \right)^{-1}.$$

Unter der Voraussetzung, daß eine Ladung, d.h. ein Anion, auf 24 C-Atome kommt, läßt sich bei Kenntnis des Säure/Anion-Verhältnisses und der Schichtaufteilung auch die Dichte der intercalierten Schicht berechnen (letzte Spalte der Tabelle 3).

3.5. Kinetik der Oxydation

Bei unseren Experimenten war die 2. Stufe bereits nach 2 Minuten fast vollständig ausgebildet. Es war daher nur möglich, die Kinetik der weiteren Oxydation zur 1. Stufe zu verfolgen. Der Umsatz u bei dieser Teilreaktion ergibt sich aus dem Oxydationsgrad p : $u = 2(p - 0,5)$. Der Bruchteil der unbesetzten Schichtzwischenräume entspricht dann $(1 - u)$. Die Abb. 4 zeigt, daß sich die Einlagerung als Re-

aktion 1. Ordnung bezüglich der noch freien Schichtzwischenräume darstellen läßt. Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus der Steigung der Geraden zu $k = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Ein Zeitgesetz 1. Ordnung ist zu erwarten, wenn wie auch bei der Bildung von Eisentrichlorid-Graphit [28] die Keimbildung der Intercalatschicht am Rande der noch freien Schichtzwischenräume der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

4. Diskussion

Die Einlagerung von weiteren Intercalatschichten in eine 2. Stufe kann auf zweierlei Weise erfolgen (siehe Abb. 5):

a) die Einlagerung erfolgt von einem Kern der 1. Stufe ausgehend, der mindestens drei Intercalatschichten umfaßt, indem benachbarte freie Schichtzwischenräume der Reihe nach besetzt werden; Bereiche gut geordneter 1. und 2. Stufen liegen nebeneinander vor. Ist die Keimbildungsgeschwindigkeit groß, so sind die Bereiche der 1. Stufe relativ dünn, man sollte Verbreiterung der (00 l)-Reflexe erwarten.

b) die freien Schichtzwischenräume werden statistisch besetzt; es entsteht eine sog. mixed-layer-Struktur. Die Röntgenreflexe werden zum Teil breit und asymmetrisch, ihre Lage wird in unregelmäßiger Weise in Richtung der Lagen von Reflexen der niedrigeren Stufe (hier 1. Stufe) verschoben (nicht-integrale Reflexe) [6, 7, 9].

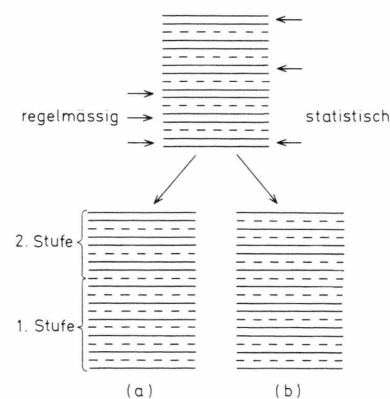


Abb. 5. Mögliche Wege bei der Ausbildung der 1. Stufe einer Einlagerungsverbindung aus der 2. Stufe. (a) geordnete Einlagerung, (b) statistische Einlagerung.

Bei unseren Experimenten deuten die Röntgenbeugungsaufnahmen darauf hin, daß neben einer geordneten Bildung der 1. Stufe auch ungeordnete Einlagerung erfolgt. Nach 10 Minuten Oxydationszeit traten nicht-integrale Reflexe auf, doch entsprachen die Reflexlagen nicht dem von Hohlwein [6–8] berechneten Muster für statistische Mischungen von iCi- und iCCi-Folgen (C = Kohlenstoffschicht). Vor allem fehlt die Verschiebung von (003) und (006) zu kleineren 2θ -Werten. Man muß also ein anderes Modell für die gestörte 2. Stufe in Erwägung ziehen. Es spricht vieles dafür, daß relativ dünne Domänen der 1. und 2. Stufe, die aber dicker sind als einzelne Schichtpakete, unregelmäßig aufeinanderfolgen. Vermutlich ist auch der Schichtabstand kleiner als bei der geordneten 2. Stufe, da ja auch bei der 1. Stufe Phasen mit kleinem Schichtabstand beobachtet wurden.

Die relativ schwachen zusätzlichen Reflexe, die nach Oxydationszeiten von 15 und 20 Minuten beobachtet wurden, können vielleicht als Satelliten der (00 ℓ)-Reflexe mit geradem ℓ aufgefaßt werden, wie sie auch bei anderen Systemen bei annähernd regelmäßigen Interstratifikationen zweier verschiedener Phasen mit gleicher Periodizität in der a, b -Ebene beobachtet wurden [29].

Bei langsamer Einlagerung, z. B. bei den elektrochemischen Experimenten, treten immer nur geordnete 1. und 2. Stufen nebeneinander auf. Bei der viel schnelleren Intercalation mit chemischen Oxydationsmitteln hoher Konzentration entstehen aber auch Stapelfehler in merklichem Ausmaß, obwohl die Neigung zur Ausbildung ganzzahliger Stufen noch vorherrscht. Es ist bemerkenswert, daß die 2. Stufe, die ja innerhalb von 2 Minuten entstand, offenbar sehr gut geordnet war und relativ scharfe Röntgenreflexe erzeugte.

Interessant erscheint uns das Auftreten verschiedener Schichtabstände. Im Gegensatz zu den Beobachtungen bei der elektrochemischen Intercalation [13, 14] traten nämlich bei kurzer Oxydationszeit (10 Minuten) kleinere Schichtabstände auf (Tabelle 1), während nach längerer Oxydation (ab 24 Minuten) ein konstanter, größerer Wert von 801,1 pm erreicht wurde. Die Identitätsperiode der 2. Stufe (nach 2 Minuten) entspricht mit 1136 pm recht genau der Summe von 801,1 pm und der Dicke einer weiteren Kohlenstoffschicht (335,4 pm). Unterschiedliche Schichtabstände scheinen daher nicht allein auf Unterschieden in den elektrochemischen Wech-

selwirkungen zwischen den positiv geladenen C-Schichten und den Anionen der i-Schichten zu beruhen [13, 14]. Bei kürzerer Oxydationszeit sollte man ja eher eine niedrigere Schichtladung (als C_{24}^+ entspricht) erwarten und nicht eine höhere. Wir vermuten, daß Unterschiede in der Packung der Schwefelsäuremoleküle die Ursache sind, wofür das geringere Säure/Anion-Verhältnis nach 10minütiger Oxydation spricht. Bouayad et al. [22] beobachteten einen unterschiedlichen Ordnungsgrad in den intercalierten Schwefelsäureschichten bei Präparaten mit verschiedenem Schichtabstand. Während bei einem Oxydationsgrad entsprechend C_{28}^+ die H_2SO_4 -Schichten zweidimensional ungeordnet, d. h. flüssig waren, traten nach weiterer elektrochemischer Oxydation zu C_{21}^+ neue Röntgen-Reflexe auf, die auf eine dreidimensionale Ordnung der H_2SO_4 -Schichten deuten. Die Stapelfolge der Kohlenstoffschichten ging dabei von der hexagonalen Folge AiBi... in die rhomboedrische Anordnung AiBiCi... über. Der Schichtabstand nahm dabei geringfügig ab (vgl. Tabelle 1).

Der relativ große Schichtabstand von 803,6 pm nach 15 Minuten Oxydationszeit scheint uns nicht sehr sicher, da bei den einzelnen (00 ℓ)-Reflexen leichte Abweichungen von den berechneten d -Werten auftraten. Möglicherweise täuscht eine restliche Schichtfehlordnung einen größeren Schichtabstand vor. Der endgültige Schichtabstand von 801,1 pm ist zwar größer als die meisten in der Literatur angegebenen Werte, stimmt aber sehr gut mit den präzisen Bestimmungen von Bottomley et al. [21] überein. Eine Veränderung des Schichtabstandes beim Stehen wurde auch für mit CrO_3 in HSO_3F hergestelltes Graphit-Fluorosulfat beobachtet, der Schichtabstand der 1. Stufe nahm allerdings von 804 pm auf 792 pm ab [30]. Auch bei anderen Verbindungen, z. B. SbF_5 -Graphit, treten erhebliche Variationsbreiten des Schichtabstandes auf [31].

Nach einer Oxydationszeit von 24 Minuten wurden zwei Schichtabstände nebeneinander beobachtet. Die Zahlenwerte von 788,6 und 801 pm entsprechen ungefähr den von Métrot und Fischer [13] angegebenen Grenzwerten für die 1. Stufe. Ihr gleichzeitiges Auftreten spricht aber ebenfalls dafür, daß die Ursache nicht in einer unterschiedlichen Schichtladung liegt. Wegen der ausgezeichneten elektrischen Leitfähigkeit der Graphitverbindungen würde sich nämlich ein unterschiedlicher Oxydationsgrad

bei einem Gemenge einander in der Röntgenkapillare berührender Teilchen sofort ausgleichen.

Es ist offensichtlich wichtig zu wissen, wie stark die einzelnen Präparate oxydiert waren. Wir fanden früher [17, 19] in Übereinstimmung mit Bottomley et al. [32] bei der elektrochemischen Oxydation eine scharf einsetzende Konstanz des Potentials, wenn gerade aller Graphit zur 2. Stufe oxydiert ist und die 1. Stufe als neue Phase auftritt. Diese Stufe der Potentialkurve lag recht genau bei C_{48}^+ , die 1. Stufen entsprächen demnach C_{24}^+ . (Nach vollständiger Oxydation zur 1. Stufe tritt keine Potentialstufe auf, weil nicht zwei Phasen im Gleichgewicht vorliegen.) Von diesem Standard-Wert ausgehend, der offenbar auch bei chemischer Oxydation eingestellt wird [3], ermittelten wir den Oxydationsgrad aus dem Minimum in den Reflexionsspektren; trotz aller Vereinfachungen erscheinen die Ergebnisse durchaus plausibel. Es schien uns daher statthaft, das Säure/Anion-Verhältnis, die Dichten und die Dichten der eingelagerten Schicht auf dieser Basis zu berechnen. Daß das Minimum in der Dichte und im Säure/Anion-Verhältnis echt ist, geht auch daraus hervor, daß in den gemessenen scheinbaren Gewichten unter Schwefelsäure ($\Delta m/m_G$, Tabelle 3) nach 15 Minuten Oxydationszeit ebenfalls ein Minimum auftrat. Darauf beruht der Schluß, daß in den Zwischenstufen der Oxydation die Packung in den Intercalatschichten weniger dicht und weniger gut geordnet ist. In den gut geordneten Phasen der 2. Stufe (2 Minuten) und der 1. Stufe (35 Minuten) haben die H_2SO_4/HSO_4^- -Schichten eine etwas höhere Dichte als in freier Schwefelsäure. Das deutet darauf hin, daß in den intercalierten Schichten eine gewisse Ordnung der Schwefelsäure- und Hydrogensulfat-Moleküle besteht. Die höhere Dichte spricht auch dagegen, daß ins Gewicht fallende

Mengen von Wasser in den intercalierten Schichten enthalten sind, wie es bei Einlagerung aus verdünnter Schwefelsäure offenbar der Fall ist [33].

Die erstaunlich gute Linearität bei der Darstellung der Oxydationsreaktion als Reaktion 1. Ordnung (bezüglich der noch unbesetzten Zwischenschichten) erscheint uns als eine indirekte Bestätigung der Richtigkeit der optisch ermittelten Werte für den Oxydationsgrad. Eine Reaktion 1. Ordnung wäre zu erwarten, wenn die Bildung von Keimen der Intercalatschichten am Rande aller unbesetzten Schichtzwischenräume geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei geordneter Einlagerung nach Fall a) der Abb. 5 sollte man jedoch zunächst kein Zeitgesetz 1. Ordnung erwarten. Es kann aber doch auftreten, wenn während des Wachstums der Bereiche der 1. Stufe durch Anlagerung neuer Intercalatschichten zugleich auch Intercalation in solchen Zwischenschichträumen der noch vorhandenen 2. Stufe erfolgt, die den Bereichen der 1. Stufe nicht unmittelbar benachbart sind. Dabei entstehen neue Keime der 1. Stufe. Es kommt auf die relative Häufigkeit der Keimbildung in den der 1. Stufe unmittelbar benachbarten und in den übrigen freien Schichtzwischenräumen an, ob überwiegend eine geordnete 1. Stufe auftritt oder eine starke Fehlernordnung der Schichtlagen. Die Röntgenbefunde zeigen, daß sowohl 1. Stufe als auch Bereiche mit Lagenfehlern auftreten.

Dem Katholischen Akademischen Ausländerdienst, Bonn-Bad Godesberg, sind wir für die Gewährung eines Stipendiums für Herrn Ko Young Shin zu sehr großem Dank verpflichtet. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für wertvolle materielle Unterstützung.

- [1] C. Schafhäütl, J. prakt. Chem. **21**, 129 (1840), s. S. 155.
- [2] U. Hofmann u. A. Frenzel, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1248 (1930).
- [3] W. Rüdorff u. U. Hofmann, Z. anorg. allg. Chem. **238**, 1 (1938).
- [4] W. Rüdorff, Z. phys. Chem. **B 45**, 42 (1939).
- [5] W. Metz u. D. Hohlwein, Carbon **13**, 84 (1975).
- [6] D. Hohlwein, Dissertation, Univ. Hamburg 1972.
- [7] D. Hohlwein u. W. Metz, Z. Kristallogr. **139**, 279 (1974).
- [8] W. Metz u. D. Hohlwein, Carbon **13**, 87 (1975).
- [9] D. M. C. MacEwan, A. Ruiz-Amil u. G. Brown, in: The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Mineralogical Society, London 1961, S. 393.
- [10] J. M. Thomas, G. R. Millward, R. Schlögl u. H. P. Boehm, Mat. Res. Bull. **15**, 671 (1980).
- [11] R. Schlögl, Dissertation, Univ. München 1982.
- [12] D. Dorignac, M. J. Lahana, R. Jagut, B. Jouffrey, S. Flandrois u. C. Hauw, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **20**, 33 (1983).
- [13] A. Métrot u. J. E. Fischer, Synth. Met. **3**, 201 (1981).
- [14] J. E. Fischer, A. Métrot, P. J. Flanders, W. R. Salaneck u. V. F. Brucker, Phys. Rev. **B 23**, 5576 (1981).
- [15] S. Aronson, S. Lemont u. J. Weiner, Inorg. Chem. **10**, 1296 (1971).
- [16] D. Horn, Dissertation, Univ. München 1976.

- [17] D. Horn, u. H. P. Boehm, *Mater. Sci. Eng.* **31**, 87 (1977).
- [18] Ko Young Shin, Dissertation, Univ. München 1983.
- [19] D. Horn u. H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **456**, 117 (1979).
- [20] E. McRae, A. Métrot, W. Willmann u. A. Hérolde, *Physica* **99 B**, 541 (1980).
- [21] M. J. Bottomley, G. S. Parry u. A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. London A* **279**, 291 (1964).
- [22] B. Bouayad, H. Fuzellier, M. Lelaurain, A. Métrot u. F. Rousseaux, *Ext. Abstr. Carbon '82, 6th London Internat. Carbon and Graphite Conf.* (1982), S. 52; *Synth. Met.* **7**, 325 (1983).
- [23] G. R. Hennig, *J. Chem. Phys.* **43**, 1201 (1965).
- [24] Eine Literaturübersicht findet sich in: M. S. Dresselhaus u. G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **30**, 139 (1981).
- [25] P. C. Eklund, D. S. Smith u. V. R. K. Murthy, *Synth. Met.* **3**, 111 (1981).
- [26] J. E. Fischer, *Physica* **99 B**, 383 (1980).
- [27] J. J. Ritsko u. M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 666 (1979).
- [28] W. Metz u. L. Siemsglüss, *Carbon* **16**, 225 (1978).
- [29] M. Peterat, Dissertation, Univ. München 1980.
- [30] Ph. Touzain, E. Buscarlet u. L. Bonnetain, *Carbon* **16**, 403 (1978).
- [31] L. Streifinger, H. P. Boehm, R. Schlögl u. R. Pentenrieder, *Carbon* **17**, 195 (1979).
- [32] M. J. Bottomley, G. S. Parry, A. R. Ubbelohde u. D. A. Young, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5674.
- [33] B. Bouayad, A. Marrouche, M. Tihli, H. Fuzellier u. A. Métrot, *Synth. Met.* **7**, 159 (1983).