
Graphit und seine Verbindungen

Von Markus Eiswirth und Robert Schwankner

1. Elementarer Kohlenstoff

Kohlenstoff tritt als Element hauptsächlich in zwei Modifikationen auf, die beide natürlich vorkommen: als Graphit und als Diamant. Diese beiden kristallinen Arten von Kohlenstoff zeigen zum Teil beträchtliche Unterschiede in ihren Eigenschaften. Zwar sind beide extrem schwerflüchtig und schwerlöslich sowie auffallend reaktionsträge, doch wäh-

rend Diamant einen sehr harten, farblosen, stark lichtbrechenden Isolator darstellt, ist Graphit weich, schwarzgrau, undurchsichtig, metallisch glänzend und elektrisch gut leitend. Die unterschiedlichen Eigenschaften sind in einer stark abweichenden Anordnung der Atome im Kristall begründet (Abb. 1). Im kubischen Diamantgitter ist jedes Kohlenstoff-Atom tetraedrisch von vier weiteren Kohlenstoff-Atomen im Abstand von 0,154 nm

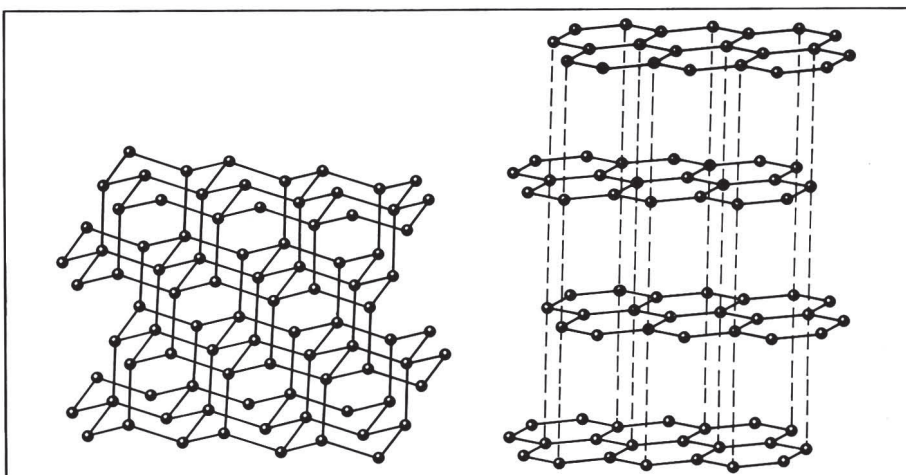


Abb. 1. Ausschnitte aus dem Kristallgitter von Diamant (links) und Graphit (rechts); nach [15]

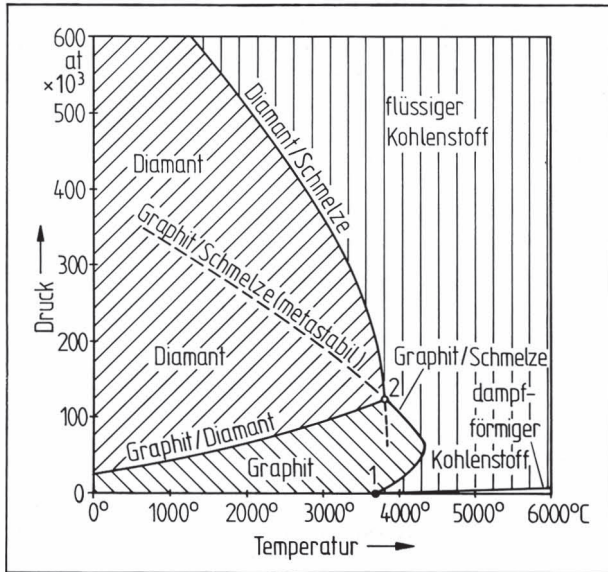


Abb. 2. Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs (nach [16])

umgeben. Die Kohlenstoff-Atome sind also sp^3 -hybridisiert. Der Graphit besteht aus vollständig planaren Schichten, in denen die Kohlenstoff-Atome regelmäßige Sechsecke mit einer Kantenlänge von 0,142 nm ausbilden (Wabenstruktur). Jedes Kohlenstoff-Atom ist somit mit drei anderen durch σ -Bindungen verknüpft (sp^2 -Hybridisierung). Die „vierten“ Valenzelektronen bilden ein über die ganze Schicht delocalisiertes π -Elektronensystem aus. Der Abstand von Schicht zu Schicht beträgt 0,335 nm, wobei die Schichten gegeneinander versetzt sind. Abb. 1 zeigt den gewöhnlichen hexagonalen Graphit (Schichtenfolge ABAB...). Daneben existiert noch eine seltenere rhomboedrische Form (Schichtenfolge ABCABC...), die in natürlich vorkommendem Graphit anwesend sein kann. Die Beweglichkeit der π -Elektronen in einer Schicht erklärt die hohe (metallische) Leitfähigkeit σ_a parallel zu den Gitterebenen.

Die Leitfähigkeit σ_c senkrecht dazu ist etwa 10^5 mal kleiner. Wie aus dem Phasendiagramm zu erkennen ist (Abb. 2), lassen sich die beiden Kohlenstoffmodifikationen ineinander umwandeln. Erhitzt man Diamant unter Luftausschluß auf ca. 1500°C , so geht er unter geringer Wärmeentwicklung in Graphit über; Diamant ist bei Normaldruck metastabil. Ein Alchimist eines mittelalterlichen Fürstenhofes soll geköpft worden sein, weil er beim Versuch, kleine Diamanten zu einem großen zusammenzuschmelzen, scheiterte und das kostbare Ausgangsmaterial lediglich in wertlosen Graphit umwandelte [1]. Die umgekehrte Verwandlung von Graphit in Diamant ist unter extremen Bedingungen möglich [2, 3]. Der Graphit wird bei hoher Temperatur (z. B. 3000°C) in Anwesenheit eines Übergangsmetallkatalysators einem außerordentlich hohen Druck (z. B. 20 000 bar) ausgesetzt. Die dabei entstehenden Industriediamanten dienen hauptsächlich zu Schleifzwecken bei der Bearbeitung sehr harter Werkstoffe.

Neben Graphit und Diamant sind noch mindestens vier weitere Kohlenstoffmodifikationen bekannt [4, 20]. Sie sind jedoch äußerst selten und wenig unter-

sucht, so daß hier nicht darauf eingegangen wird. Graphit kommt je nach Herstellungsverfahren in verschiedenen äußeren Erscheinungsformen vor, die sich voneinander in Größe und Anordnung der Kristalle unterscheiden. Bei der Abscheidung aus kohlenstoffhaltigen Substanzen durch Erhitzen (Pyrolyse) auf relativ niedrige Temperaturen (400°C) erhält man sehr feinkristallines, schwammartig poröses, meist mit Sauerstoff und Wasserstoff verunreinigtes Material (Ruß) mit sehr großer Oberfläche (bis zu 1000 m^2 pro Gramm). Bei höherer Temperatur entstehen immer größere kristalline Aggregate (Retortengraphit), bei ca. 2500°C erhält man künstlichen Graphit, der sich nur wenig vom geordneten Gitter des natürlichen Graphits unterscheidet.

Die Eigenschaften von Graphitverbindungen hängen naturgemäß von der Qualität des verwendeten Ausgangsmaterials ab. Erst die Verwendung von synthetischem hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) ermöglichte eine verlässliche systematische Erforschung dieser Verbindungsklasse [5]. So ist ein Vergleich der Eigenschaften verschiedener Graphitverbindungen meist nur dann sinnvoll, wenn der gleiche Graphit als Ausgangsprodukt verwendet wurde. Andererseits kann auch die Variation der Eigenschaften ein und derselben Verbindung bei Verwendung von Graphit unterschiedlicher Korngröße von Interesse sein.

2. Graphitverbindungen

2.1. Allgemeines

Reagiert Kohlenstoff in Form von Graphit, Diamant oder einer brennbaren Kohlenstoffverbindung (z. B. Öl oder Holz) bei erhöhter Temperatur mit Sauerstoff, so bilden sich immer Oxide des Kohlenstoffs. Aufbau und Eigenschaften dieser Moleküle sind unabhängig davon, in welcher Form der Kohlenstoff eingesetzt wurde. Die Art des Ausgangsmaterials ist in keiner Weise im Endprodukt erkennbar. Anders bei Einlagerungsverbindungen von Graphit: vielleicht ist dies in der Chemie ein einmaliger Fall, wo es möglich ist, nicht über Verbindungen eines Elements im allgemeinen zu sprechen, sondern über Verbindungen einer ganz bestimmten „Form“ eines Elements. Die chemische Individualität des ursprünglichen Stoffes, des Graphits, bleibt bis zu einem gewissen Grad erhalten.

Eine Verbindung wird als Einlagerungsverbindung bezeichnet, wenn die Schichtstruktur der Graphitkristalle weiterbesteht. Schichtfolge, Bindungslängen und -richtungen können verändert werden, die charakteristische starke Bindung eines jeden C-Atoms zu seinen drei nächsten Nachbarn muß jedoch erhalten bleiben. Daher ist es möglich, alle derartigen Verbindungen zu einem Graphit zurückzuverwandeln, der ähnliche Kristallgröße und -form wie das Ausgangsmaterial aufweist.

Erstmals beobachtet wurden Graphitverbindungen Mitte des 19. Jahrhunderts von *Schafhäutl*, der verschiedene Eisen- und Stahlsorten analysierte. Dabei erhielt er schwarze, graphitähnliche Schuppen, die teilweise (im Unterschied zum diamagnetischen Graphit) von einem Magneten angezogen wurden.

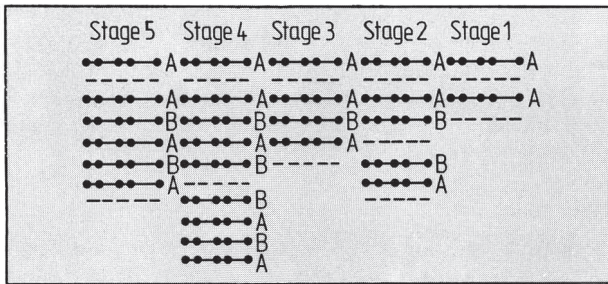


Abb. 3. Verschiedene Stufen von Graphitintercalationsverbindungen; die Bezeichnungen A und B beziehen sich auf die Schichtenfolge der Kohlenstoffschichten (nach [9])

„Durch wiederholte Behandlung einer der großen Graphitschichten oder Platten mit siedender Chlorwasserstoffsäure und Alkalien nahm sie an Schwärze und Glanz zu. Die einzelnen Blätter erschienen dünner, ihr gegenseitiger Zusammenhang war lockerer geworden und der Magnet hatte keine weitere Wirkung auf sie“ [6]. Später konnte *Schafhäutl* zeigen, daß der „schuppige Hochofengraphit“ aus Verbindungen von Kohlenstoff, Silicium und Eisen besteht.

„Indessen hinterläßt jeder Graphit, der mir unter die Hände kam, auch nachdem er zuvor aufs Sorgfältigste mit Kali und Salzsäure behandelt worden, nach seiner Zersetzung durch Salpetersäure, Kieselsäure und Eisen; es kann deshalb dieser Graphit schon darum nicht als chemisch reiner Kohlenstoff betrachtet werden“ [7].

„Hochofengraphit und graues Gußeisen sind ihrem Wesen nach ein und dasselbe Produkt, unterschieden von einander nur durch das verschiedene quantitative Verhältnis, in welchem die einzelnen chemischen Bestandteile der Verbindung zu einander stehen. (...) Beim grauen Gußeisen herrscht Eisen und Kiesel, beim Graphit dagegen herrscht der Kohlenstoff vor. Ich habe zwischen diesen zwei Grenzen zahllose vermittelnde Übergänge nicht allein gesammelt, sondern auch analysiert“ [7].

Auch die Reaktion von Hochofengraphit mit oxidierenden Säuren (Schwefelsäure/Salpetersäure) wurde von *Schafhäutl* bereits untersucht [6].

Man unterscheidet zweckmäßig zwei Grundtypen von Graphitintercalationsverbindungen [8, 9]: Homöopolare Verbindungen, in denen das Graphitgitter zum Nichtleiter wird, und heteropolare, bei denen die hohe elektrische Leitfähigkeit erhalten bleibt oder zunimmt. Das Verhältnis n der Anzahl von Graphitschichten zur Anzahl eingelagerter Schichten wird als Stufe der Einlagerung bezeichnet; n kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen in gewissen Grenzen gesteuert werden (Abb. 3).

2.2. Homöopolare Graphitverbindungen

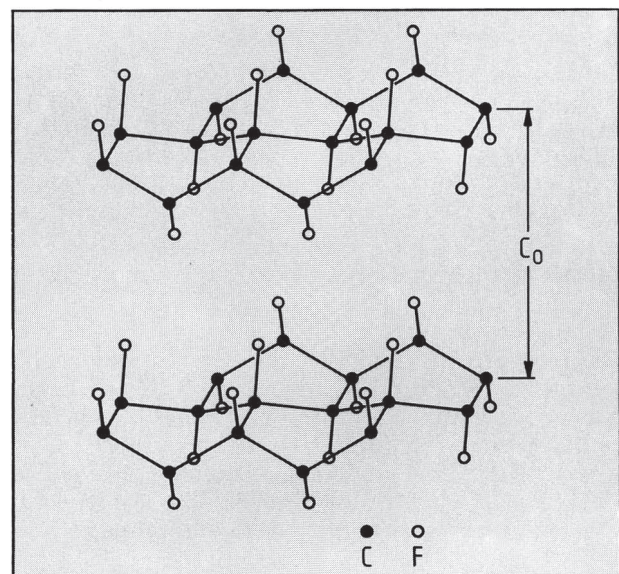
Hierzu gehören die kovalenten Verbindungen Graphitoxid, Kohlenstoffmonofluorid und Tetrakohlenstoffmonofluorid. Die Liganden sind durch Atombindungen an die vierten Valenzen der (dann sp^3 -hybridisierten) Kohlenstoff-Atome gebunden. Dies hat zur Folge, daß die Kohlenstoffschichten

ihren ungesättigten Charakter verlieren und nicht mehr eben, sondern gewellt sind. Außerdem wird die elektrische Leitfähigkeit stark herabgesetzt, da die Valenzelektronen nicht mehr frei beweglich, sondern durch lokalisierte C—O- bzw. C—F-Bindungen festgelegt sind. Bei der thermischen Zersetzung dieser Verbindungen entstehen neben Graphitruß niedermolekulare Kohlenstoffverbindungen wie Kohlenstoffmonooxid, Kohlenstoffdioxid, Kohlenstofftetrafluorid und Dikohlenstoffhexafluorid. Gegen Wasser und organische Lösungsmittel sind sie inert.

Graphitoxid entsteht beim Behandeln von Graphit mit starken wäßrigen Oxidationsmitteln wie rauchender Salpetersäure, Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat. Der schwarze Graphit wird dabei zunächst braun oder grünlich, danach gelb, beim Einbau einer größeren Menge Sauerstoff farblos. Der Abstand zwischen den Kohlenstoffschichten nimmt auf 0,6–0,11 nm zu. Die Zusammensetzung von Graphitoxid ist nicht konstant und nicht exakt reproduzierbar, sie nähert sich der Grenzformel C_2O , wobei jedoch stets geringe Mengen Wasserstoff anwesend sind. Man nimmt an, daß der Sauerstoff in Form von C—O—C-Brücken, als Keto- und Enolgruppe vorliegt. Letztere sind relativ sauer und können verestert werden. Bei Einwirken von Fluor auf Graphit im Temperaturbereich zwischen $20^\circ C$ und $100^\circ C$ bildet sich ein schwarzes Pulver der ungefähren Zusammensetzung C_4F (schwankt zwischen C_4F und $C_{3,6}F$), das als Tetrakohlenstoffmonofluorid bezeichnet wird. Der Schichtabstand wächst auf 0,55 nm an; die elektrische Leitfähigkeit nimmt um das Hundertfache ab, da die Elektronen des Systems teilweise in C—F-Bindungen lokalisiert werden. Die Struktur von „ C_4F “ ist noch nicht endgültig geklärt.

Bei höherer Temperatur ($420^\circ C$ – $460^\circ C$) kann Graphit noch mehr Fluor aufnehmen. Es entsteht das stabile Kohlenstoffmonofluorid mit einer Zusammensetzung zwischen $CF_{0,7}$ und CF . Die Eigenschaften dieser Verbindung hängen stark von dem C/F-Verhältnis ab: $CF_{0,7}$ ist schwarz, mit zunehmendem Fluorgehalt hellt sich die Farbe auf, bei

Abb. 4. Kristallstruktur von Kohlenstoffmonofluorid (nach [9])



Annäherung an die Zusammensetzung CF wird die Verbindung farblos. Der Schichtabstand wird auf 0,8 nm aufgeweitet, die Kohlenstoffnetze sind gewellt (Abb. 4).

2.3. Heteropolare Graphitverbindungen

Diese Stoffe haben einen mehr oder weniger ausgeprägten ionischen Charakter und sind elektrisch leitend. Das Graphitgitter kann je nach Art der Einlagerung Elektronen aufnehmen oder abgeben. Den Verbindungen ist gemeinsam, daß sie durch Wasser angegriffen werden können und durch thermische Zersetzung oder Redoxreaktionen wieder in Graphit übergehen.

2.3.1. Einlagerung von Akzeptoren

Dabei gibt das Graphitgitter Elektronen aus dem Valenzband ab. Typische Vertreter sind die Graphitsalze. So entsteht bei der vorsichtigen Oxidation von Graphit in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure, Chrom(VI)-oxid oder Ammoniumperoxydisulfat unter Aufweitung des Schichtabstandes auf 0,798 nm ein blaues Salz der Zusammensetzung $C_{24}^+ HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4$ (1. Stufe). Auch Perchlorate, Nitrate, Hydrogenselenate und Hydrogenphosphate werden auf ähnliche Weise erhalten. Der Säuregehalt der Graphitsalze (und damit die Stufe der Einlagerung) kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (Konzentration von Säure und Oxidans) oder durch anschließende teilweise Reduktion reguliert werden. Mit Oxidationsmitteln wie Chlor oder Brom entstehen unter Einlagerung von Halogen Graphitverbindungen wie C_8Cl bzw. C_8Br .

Zahlreiche Metallchloride sowie einige Oxidchloride, Oxide und Sulfide können ebenfalls in Graphit eingelagert werden z.B. $FeCl_3$, UCl_4 , CrO_2Cl_2 , MoO_3 , FeS_2 . Die Reaktion mit Metallchloriden gelingt nur in Gegenwart von elementarem Chlor, das zum Teil mit eingelagert wird. Man nimmt an, daß dabei das zusätzlich gebundene Chlor Elektronen vom Graphit aufnimmt und somit Verbindungen des Typus $C_n^+ Cl^- MCl_m$ entstehen. Leitfähigkeitsmessungen und Untersuchungen des *Hall*-Effekts [3] bestätigen diese Annahme. Auf welche Weise die anderen Spezies die Leitfähigkeit von Graphit erhöhen, ist nicht genau geklärt.

2.3.2. Einlagerung von Donoren

Bei der Einlagerung unedler Metalle in Graphit entstehen Verbindungen mit negativ geladenem Kohlenstoffgitter. Sie weisen gute elektrische Leitfähigkeit und eine kleinere *Hall*-Konstante als reiner Graphit auf. Häufig sind sie charakteristisch gefärbt. Einige Alkalimetall-Graphitverbindungen sind bei tiefer Temperatur supraleitend (z. B. C_8K , Sprungtemperatur 0,55 K).

Lithium ergibt Verbindungen der Zusammensetzung C_6Li (1. Stufe), $C_{12}Li$ (2. Stufe) und $C_{18}Li$ (3. Stufe). Kalium, Rubidium und Caesium liefern bronzefarbene Verbindungen der ersten Stufe C_8M sowie blaue bis schwarze alkaliärmere Spezies $C_{24}M$ ($n=2$), $C_{36}M$ ($n=3$) etc. Die unterschiedliche Zusammensetzung der Li- und K-Verbindungen be-

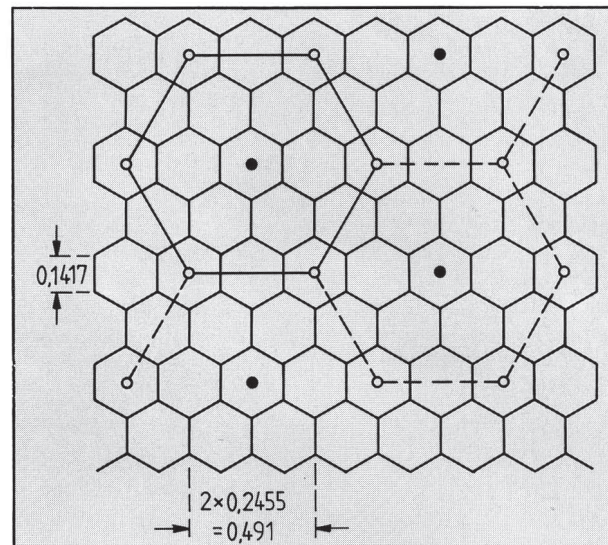


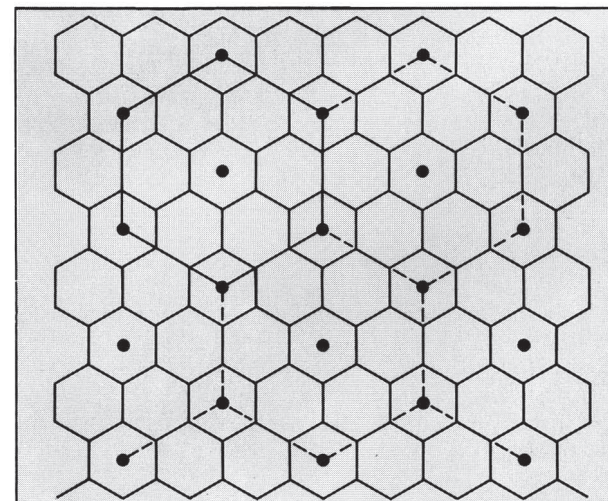
Abb. 5. Packung der Kaliumschichten in C_8K . Die Mittelpunkte der Sechsecke sind in den kaliumärmeren Verbindungen nicht besetzt (nach [10])

ruht auf der verschiedenen Struktur der Metallschichten, was wiederum auf die unterschiedlichen Radien von Li und K zurückzuführen ist (Abb. 5 und 6). In den Verbindungen der 1. Stufe sind alle Kohlenstoffschichten deckungsgleich übereinander angeordnet; in den höheren Stufen haben die einer Metallschicht benachbarten C-Atome identische Lage, während die übrigen wie im Graphit aufeinanderfolgen (Abb. 7).

Die Einlagerung von Natrium ist schwieriger und führt nur zur 6. Stufe; jedoch gelingt es in Gegenwart von flüssigem Ammoniak sämtliche Alkali- und Erdalkali-Metalle sowie Al und Eu einzulagern [10]. Die Strukturaufklärung der genannten Verbindungen ist dadurch erschwert, daß die Metallschichten nicht immer geordnet sind; sondern in quasiflüssigem Zustand vorliegen können. Außerdem spielen Phasenübergänge zwischen geordneten und teilweise geordneten Zuständen eine Rolle.

Alkali-Metall-Graphitverbindungen werden von Wasser heftig zersetzt und sind an Luft selbstentzündlich. Mit Quecksilber kann das Metall leicht ausgewaschen werden, es ist also nur locker gebunden.

Abb. 6. Packung der Lithium-Atome in C_6Li (nach [10])



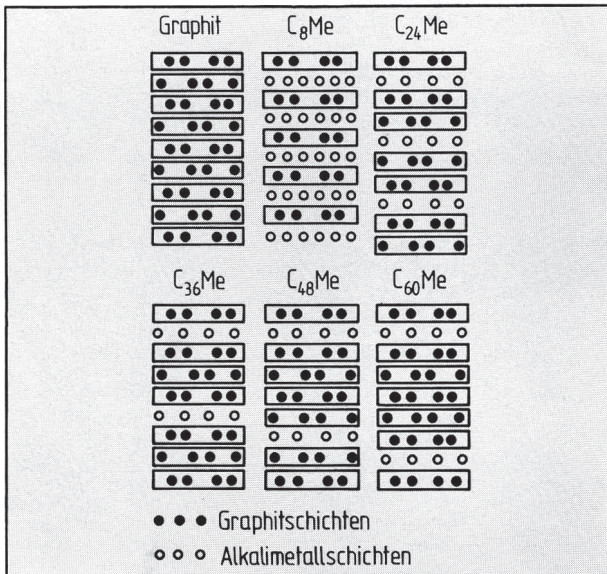


Abb. 7. Schematische Darstellung des Aufbaus von Graphitverbindungen mit Alkali-Metallen (nach [17])

2.4. Graphitähnliche Verbindungen

Bornitrid ist eine dem Kohlenstoff isoelektronische Substanz. Unter hohem Druck kann es in einer kubischen, diamantartigen, extrem harten Modifikation erhalten werden [11]. Unter normalen Bedingungen besitzt Bornitrid eine dem Graphit ähnliche hexagonale Schichtstruktur, die Schichtenfolge ist jedoch so, daß sich die Sechsecke im Bornitrid genau übereinander befinden und über einem Bor-Atom in der nächsten Schicht jeweils ein Stickstoff-Atom steht und umgekehrt (Abb. 8). Bornitrid ist im Gegensatz zu Graphit bei nicht zu hoher Temperatur ein weiß gefärbter Isolator.

Bornitrid bildet ähnliche Intercalationsverbindungen wie Graphit. So können Alkalimetalle, Eisen, Aluminium u.a., aber auch Hydrazin eingelagert werden.

3. Über elektronische Eigenschaften von Graphitverbindungen

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers sollten dessen Kristallstruktur, die chemischen Komponenten sowie Art und Einfluß von Fehlstellen bekannt sein.

Von Graphitintercalationsverbindungen läßt sich die Struktur des Kohlenstoffgitters (Schichtenabstand und -folge) zwar relativ gut aufklären, das nicht immer geordnete Teilgitter der Einlagerung ist jedoch nur bei wenig Verbindungen bekannt. Der Einfluß von Phasenübergängen auf die elektronischen Eigenschaften ist kaum untersucht. Die Identifizierung der Komponenten einer Graphitverbindung ist bei Metallverbindungen gut durchzuführen, Molekülverbindungen (etwa Graphitsalze) sind schwer zu untersuchen, da Reaktionen des Moleküls während des Intercalationsvorgangs möglich sind. Vollständige chemische Analysen sind nur in wenigen Fällen durchgeführt worden. Der Einfluß von Fehlern ist fast nicht untersucht. Es

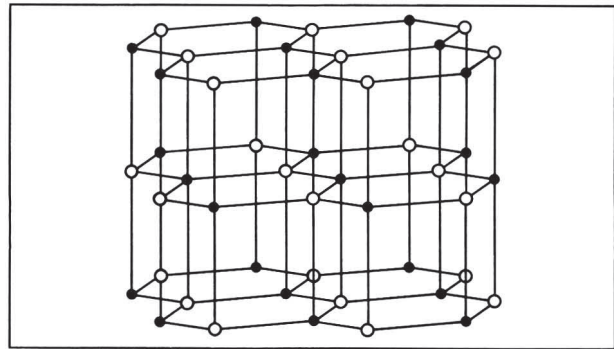


Abb. 8. Kristallgitter des hexagonalen Bornitrids (nach [10])

überrascht daher nicht, daß ein genaues Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Graphitintercalationsverbindungen noch aussteht. Reiner Graphit zeigt innerhalb der Schichten metallische Leitfähigkeit, senkrecht dazu besitzt er halbleitende Eigenschaften ($\sigma_a/\sigma_c \approx 10^5$). Valenz- und Leitungsband überlappen sich ganz leicht. Bei Raumtemperatur befinden sich etwa 10^{-4} Elektronen pro Kohlenstoff-Atom im Leitungsband und ebenso viele Löcher im Valenzband. Da die Löcher im Graphitgitter beweglicher sind als die Elektronen, wird der Ladungstransport in erster Linie durch Löcher bewerkstelligt, d.h. Graphit ist ein *p*-Leiter.

Aufschluß über Art, Anzahl und Beweglichkeit von freien Ladungsträgern in einem Leiter erhält man aus der *Hall*-Konstanten R_H . In einem stromdurchflossenen Leiter tritt in einem homogenen Magnetfeld, dessen Feldlinien senkrecht zur Richtung des elektrischen Stromes (Stromdichte \vec{j}) verlaufen, ein elektrisches Feld \vec{E}_H senkrecht zur Stromrichtung und senkrecht zur Richtung der magnetischen Induktion \vec{B} auf:

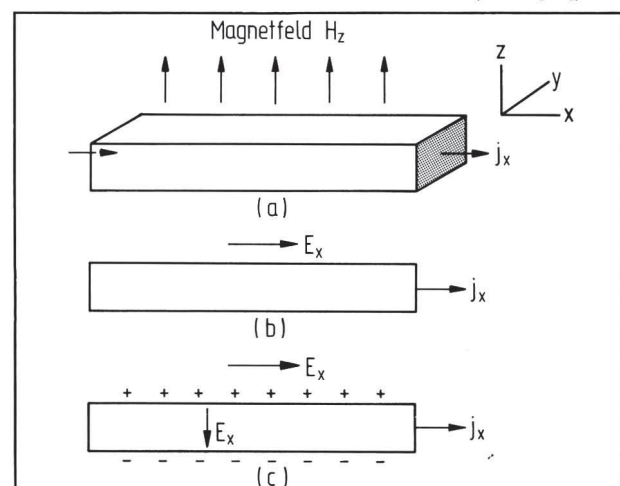
$$\vec{E}_H = R_H (\vec{j} \times \vec{B}) \quad (\text{Abb. 9}).$$

Für die *Hall*-Konstante gilt:

$$R_H = - \frac{1}{ec} \frac{n_- \mu_-^2 - n_+ \mu_+^2}{(n_- \mu_- + n_+ \mu_+)^2}$$

Dabei sind n_- und n_+ die Teilchendichten, μ_- und μ_+ die Beweglichkeiten der negativen bzw. positiven Ladungsträger (e : Elementarladung, c : Lichtgeschwindigkeit).

Abb. 9. Zustandekommen des *Hall*-Effekts (nach [18])



Die *Hall*-Konstante ist für jeden Leiter charakteristisch, bei *p*-Leitern ist sie positiv, bei *n*-Leitern negativ. Alle heteropolaren Graphitverbindungen sind metallisch leitend, wobei σ_a größer ist als in reinem Graphit. Metalle wirken als Donoren, d.h. sie übertragen Elektronen in das Leitungsband des Kohlenstoffgitters, Akzeptoren nehmen Elektronen auf, so daß zusätzliche Löcher im Valenzband entstehen. Infolge der größeren Beweglichkeit der Löcher nimmt σ_a bei Einlagerung von Akzeptoren im allgemeinen stärker zu als bei Einlagerung von Donoren. Der *Hall*-Koeffizient wird mit zunehmendem Einbau von Donoren kleiner und schließlich negativ, in Graphitverbindungen mit Akzeptoren ist er stets positiv. Die Leitfähigkeit σ_c senkrecht zu den Schichten wird durch Einbau von Akzeptoren erniedrigt, durch Donoren erhöht. Dies beruht darauf, daß die Leitungselektronen eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Metallschichten haben, also nicht nur in den Kohlenstoffschichten, sondern auch längs der *c*-Achse delokalisiert sind.

Eine Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von Graphitintercalationsverbindungen ist mit Hilfe der rigid-band-Näherung möglich [5]. Ausgehend von den elektronischen Eigenschaften des reinen Graphits werden dabei unter Vernachlässigung geometrischer Effekte und der Überlappung zwischen Orbitalen des Kohlenstoffs und der Einlagerung der Ladungsträger und die Delokalisation der entstandenen Ladungsträger betrachtet. Bei Intercalationen von Stufen $n < 5$ können die Wechselwirkungen in der *c*-Achse und die Änderung der Graphitstruktur nicht vernachlässigt werden, die rigid-band-Näherung versagt. Für $n \geq 5$ ist sie anwendbar. Unter der Annahme, daß jeder Donor (Akzeptor) eine bestimmte Menge von Elektronen (Löchern) auf das Graphitgitter überträgt, werden die Änderungen der Leitfähigkeit und der *Hall*-Konstanten verständlich (bzw. sie können berechnet werden). Die experimentelle Verifizierung der Voraussagen der rigid-band-Näherung ist jedoch bisher nur an wenigen Verbindungen z. B. Halogenintercalationen durchgeführt worden. Wie schon *Schafhäutl* (1859) bemerkte:

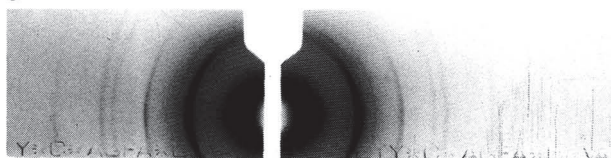
„(...) es treten bei solchen Untersuchungen kaum erwartete anderweitige Erscheinungen ein, die wahrscheinlich, wenn sie weiter verfolgt würden, viel Licht über manche dunkle Partie unserer theoretischen Chemie verbreiten würden“ [7].

4. Darstellung von Graphitverbindungen

4.1. Graphitsalze

Graphitsalze werden durch Behandeln von Graphit mit starken Säuren in Gegenwart von Oxidationsmitteln erhalten.

Abb. 10. *Debye-Scherrer*-Aufnahme von Graphit-hydrogensulfat



Graphit-hydrogensulfat

Eine Suspension von 1 g Graphit in 10 ml konz. Schwefelsäure wird mit einer Lösung von Chrom(VI)-oxid oder Kaliumdichromat in konz. Schwefelsäure, die mindestens 50 mg Chrom(VI) enthält, versetzt und umgeschüttelt. Nach ca. 15 Minuten färbt sich der Graphit tiefblau. Nach ca. 2 Stunden wird er abgesaugt und mit konz. Schwefelsäure gewaschen. Man erhält ein tiefblaues glänzendes Produkt der ungefähren Zusammensetzung $C_{24}H_{50}SO_4 \cdot 2H_2SO_4$, das sich an feuchter Luft allmählich zersetzt.

Je nach Art und Zerteilungsgrad des verwendeten Graphits können auch wesentlich längere Reaktionszeiten erforderlich sein. Gut geeignet ist reiner Ceylon-Graphit in Form eines feinen Pulvers. Ob der Graphit vollständig durchreagiert hat, ist durch Bestimmung des Schichtabstandes aus einer Röntgenaufnahme möglich. Die 1. Stufe von Graphit-hydrogensulfat existiert in einer α - und einer β -Modifikation. Während in der α -Modifikation die Kohlenstoffschichten identische Lage haben, sind sie in der β -Form wie im Graphit angeordnet [12]. Bei der Oxidation mit Chromschwefelsäure treten beide Modifikationen nebeneinander auf.

Abb. 10 zeigt die *Debye-Scherrer*-Aufnahmen von Graphit und Abb. 11 die von Graphit-hydrogensulfat, Abb. 12 die zugehörigen Strichdiagramme. Durch Auswertung der Filme können die Identitätsperioden in *c*-Richtung und daraus die Schichtabstände bestimmt werden.

(Eine Unterscheidung zwischen α - und β -Modifikation wäre nur aufgrund der in der vorliegenden Aufnahme nicht erkennbaren 20 l-Interferenzen möglich.)

Es erfolgt hexagonale Indizierung nach

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2$$

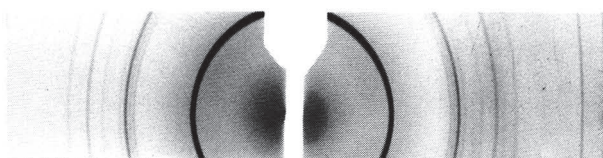
mit $\lambda = 0,15418$ nm ($Cu_{K\alpha}$).

Auf die Ableitung dieser Gleichung aus der *Bragg*-Beziehung und den geometrischen Eigenschaften des hexagonalen Gitters kann hier nicht eingegangen werden (vgl. z. B. [19]).

Tab. 1. Graphit

<i>g</i>	$\sin^2 \vartheta$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
26,5	0,05253	0	0	2
42	0,1284	1	0	0
44,5	0,1434	1	0	1
50,5	0,1820	1	0	2
54,5	0,2097	0	0	4
59,5	0,2462	1	0	3
77,5	0,3918	1	1	0
83,5	0,4434	1	1	2

Abb. 11. Vergleichsaufnahme von Graphit. Die Schichtaufweitung in Abb. 10 ist im Vergleich deutlich zu erkennen.



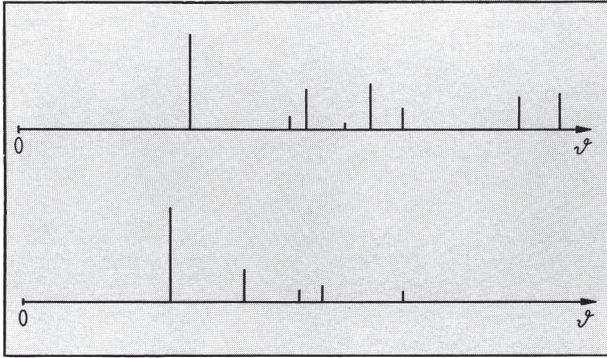


Abb. 12. Strichdiagramme der Röntgenaufnahmen von Graphit (oben) und Graphit-hydrogensulfat (darunter)

Daraus ergibt sich die Identitätsperiode in c -Richtung zu $c = 0,67$ nm (Literaturwert $0,6696$ nm [13]), der Schichtabstand beträgt also $0,335$ nm.

Tab. 2. Graphit-hydrogensulfat

2θ	$\sin^2 \theta$	h	k	l
22,5	0,0381	0	0	2
34	0,0855	0	0	3
42,5	0,1314	2	0	0
46	0,1527	0	0	4
58,5	0,2388	0	0	5

Die Identitätsperiode c , die gleich dem Schichtabstand ist, beträgt $0,79$ nm (Literatur $0,798$ nm [12]).

(Die obige Indizierung gilt für die α -Modifikation, bei der β -Form wären l -Werte und Identitätsperiode jeweils doppelt so groß, der Schichtabstand ist der gleiche.)

Graphitnitrat

Blaues Graphitnitrat (1. Stufe) kann durch sechs- bis siebenmaliges Auswaschen von Graphit-hydrogensulfat mit rauchender HNO_3 erhalten werden [12, 14]. Das Produkt enthält noch wenig ($< 1\%$) Schwefelsäure.

Es entsteht auch durch Oxidation von Graphit mit Distickstoffpentaoxid in rauchender Salpetersäure, wobei die Reaktionszeit von der Art des verwendeten Graphits abhängt. Die Zusammensetzung ist $\text{C}_{24}\text{NO}_3^- \cdot x\text{HNO}_3$ mit $x \approx 3$.

Strukturell entspricht Graphitnitrat der α -Modifikation von Graphit-hydrogensulfat, die Schichtaufweitung ist mit $0,784$ nm etwas geringer.

4.2. Graphitkalium

Behandelt man Graphit mit dampfförmigem Kalium, so erhält man je nach Temperatur und Mengenverhältnissen Einlagerungsverbindungen bestimmter Stufen. Ist ausreichend Kalium vorhanden, so findet Reaktion bis zum goldbraunen, äußerlich an Bronze erinnernden C_8K statt. Daraus können durch Erhitzen aufeinanderfolgend die blauen bis blauschwarzen Verbindungen C_{24}K , C_{36}K , C_{48}K und C_{60}K dargestellt werden, wobei abrupt charakteristische Farbänderungen auftreten. Kalium wird in Form kleiner Stückchen neben Gra-

phit unter Stickstoff in ein Reaktionsrohr gefüllt. Dieses wird daraufhin evakuiert (Hochvakuum). Das Kalium wird mit einer Bunsenflamme über den Graphit sublimiert, wobei zunächst blaue bis violette Zonen auftreten. Unter Fächeln mit der Flamme und anschließendem Tempern bei 300°C erfolgt die Umsetzung zu bronzefarbenem C_8K . Dieses ist an Luft selbstentzündlich und muß unter Stickstoffatmosphäre gehandhabt werden. Das entstandene C_8K kann mit Wasser zersetzt werden. Der dabei entstehende Wasserstoff wird volumetrisch bestimmt. Bei Verwendung von sehr fein verteiltem Graphit (Pudergraphit) wird praktisch ein Äquivalent Wasserstoff entwickelt. Liegen größere Kristalle vor, so reagiert das C_8K nicht ganz durch und es entsteht entsprechend weniger Wasserstoff, da sich die Kohlenstoffschichten am Rand „schließen“, nachdem das Kalium herausgelöst ist.

Literatur

- [1] A. Arni, Grundwissen Chemie. Stuttgart 1972
- [2] H. T. Hall, J. Chem. Educ. **38**, 484 (1961)
- [3] R. Sappok, Chemie in unserer Zeit **4**, 145 (1970)
- [4] A. G. Whittaker und G. M. Wolten, Science **187**, 54 (1972)
- [5] J. E. Fischer, Electronic Properties of Graphite Compounds. In: F. Levy (Ed.), Intercalated Layered Materials. Dordrecht 1979
- [6] C. Schafhäütl, J. Prakt. Chem. **21**, 129 (1840)
- [7] C. Schafhäütl, J. Prakt. Chem. **76**, 257 (1859)
- [8] W. Rüdorff et al., Angew. Chem. **75**, Nr. 2, 130 (1963)
- [9] C. F. Cotton und F. A. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry. New York 1980
- [10] H. Krebs, Grundzüge der anorganischen Kristallchemie. Stuttgart 1968
- [11] R. H. Wentorf, J. Chem. Phys. **26**, 956 (1957)
- [12] W. Rüdorff und U. Hofmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **238**, 1 (1938)
- [13] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry. Oxford University Press 1962
- [14] U. Hofmann und W. Rüdorff, Trans. Faraday Soc. **10/7** (1938)
- [15] H. R. Bogen, Knaurs Buch der modernen Chemie. München-Zürich 1971
- [16] A. F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin-New York 1976
- [17] I. N. Semenov und K. V. Ovčinnikov, „Interessante“ anorganische Verbindungen. Leipzig 1975
- [18] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik. München-Wien 1976
- [19] R. Schwankner und M. Eiswirth, Themen der Festkörperchemie. Praxis Schriftenreihe Chemie (in Vorbereitung)
- [20] W. A. Milaschow, Diamanten - Legende und Wirklichkeit. Leipzig 1979

Anschriften der Verfasser:

Markus Eiswirth, Wasgaustr. 15, 6744 Kandel; Robert Schwankner, Scheibenstr. 18, 8220 Traunstein