

## CHARAKTERISIERUNG VON GRAPHIT- $\text{FeCl}_3$ -VERBINDUNGEN ALS TEILWEISE GEORDNETE SCHICHTSTRUKTUREN

W. METZ und D. HOHLWEIN\*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, W. Germany

(Received 20 May 1974)

**Abstract**—The stacking of layers in graphite- $\text{FeCl}_3$  compounds in general is disordered, but there is a tendency for the formation of periodic structures. The corresponding degree of order is related to the content of  $\text{FeCl}_3$  and has a value between 0 (completely random sequence of layers) and 1 (fully periodic stacking). The degree can be evaluated from X-ray diffraction data. Its dependence on the preparation conditions is investigated. Only under special circumstances, nearly periodic compounds are produced, which are compatible with the ideal model of "stages". However, the saturated compound (69%  $\text{FeCl}_3$ , 1st stage), always has an ordered stacking sequence. Below, in the concentration range down to about 40%  $\text{FeCl}_3$ , the degree of order usually is near 0.5. It decreases for lower  $\text{FeCl}_3$  concentration. Phase separation is observed above 54%  $\text{FeCl}_3$ , where the samples contain domains of pure graphite, of pure 1st stage and of disordered intercalation compound.

### 1. EINLEITUNG

Für die Struktur der Einlagerungsverbindungen des Eisen-(III)-chlorids in Graphit wurde bisher das "Stufen"-Modell angenommen, wie es erstmalig von Rüdorff und Schulz[1] beschrieben wurde. Hierbei sind zwischen je zwei monomolekularen  $\text{FeCl}_3$ -Schichten eine oder mehrere, in einer bestimmten Verbindungsstufe jedoch stets gleich viele, Graphitschichten angeordnet. Die ganze Struktur ist bezüglich der Stapelfolge periodisch, und durch die Anzahl der jeweils zwischen zwei  $\text{FeCl}_3$ -Schichten gelegenen Graphitschichten ist die "Stufenzahl"  $S$  definiert. Da sowohl die Graphit- als auch die monomolekularen  $\text{FeCl}_3$ -Schichten in sich die gleiche Struktur besitzen wie diese Stoffe im reinen Zustand, sind durch die ganzzahligen  $S$  auch bestimmte Zusammensetzungen der Einlagerungsverbindungen gegeben. Rüdorff und Schulz fanden Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Verbindungen, die dem theoretischen  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt der 1., 2. und 3. Stufe entsprachen. Aufgrund einer gemessenen Aufweitung des ursprünglichen Graphitebenen-Abstandes ( $3,35 \text{ \AA}$ ) beim Einschieben einer  $\text{FeCl}_3$ -Schicht auf  $9,38 \text{ \AA}$  erhärteten sie mit Hilfe von röntgenographischen Filmaufnahmen die Annahme, daß auch die Struktur ihrer Verbindungen dem theoretischen Modell entsprach.

Erste Zweifel an diesem Modell sprachen Cowley und Ibers[2] aus, als sie feststellten, daß die theoretische Struktur der 2. und 3. Stufe weder mit ihren eigenen Messungen noch mit denen von Rüdorff und Schulz verträglich sei. In einer ausführlichen Strukturanalyse

zeigten sie jedoch die weitgehende Übereinstimmung bestimmter Proben mit dem Modell der 1. Stufe.

Wie wir bereits in früheren Arbeiten[3-5] ausführlicher beschrieben, zeigen fast alle Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Verbindungen, die nicht den maximalen  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt besitzen (69 Gew.%, 1. Stufe), röntgenographische Anomalien wie kontinuierliche Reflexverschiebungen, diffuse und scharfe Reflexe nebeneinander und variierende Intensitätsverhältnisse. Manchmal treten diese Effekte allerdings erst bei genauen Messungen klar in Erscheinung, so daß sie bei den älteren Filmaufnahmen übersehen worden sein mögen. Jedenfalls läßt sich das ursprüngliche "Stufen"-Modell für die nicht gesättigten Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Verbindungen (wie übrigens auch für ähnliche Verbindungen, z.B. Graphit- $\text{AlCl}_3$ , Graphit- $\text{WCl}_6$ , Graphit- $\text{CuCl}_2$ ) in der Form nicht aufrechterhalten. In den erwähnten Arbeiten zeigen wir, daß die röntgenographischen Anomalien der 001-Reflexe als Folge von "eindimensionaler Artenfehlordnung"[6] erklärt werden können. In Richtung der c-Achse (senkrecht zu den Schichten) herrscht also keine strenge Ordnung, sondern im Vergleich mit dem idealisierten "Stufen"-Modell treten mitunter sehr starke Abweichungen von der periodischen Stapelfolge der Graphit- und Einlagerungsschichten auf. Daneben liegen unperiodische Parallelverschiebungen der Schichten vor ("eindimensionale Lagenfehlordnung"), über die jedoch erst in einer folgenden Arbeit berichtet werden wird.

Auch präparative Gesichtspunkte zwingen zu einer Revision des ursprünglichen Strukturmodells. Nach den Arbeiten von Hooley und Bartlett[7] sowie Knappwost und Grigutsch[8] kann man nämlich von einer

\*Jetzige Adresse: Max von Laue-Paul Langevin-Institut, Grenoble.

darstellungsmäßigen Bevorzugung von Verbindungen bestimmter Zusammensetzung nicht mehr sprechen. Vielmehr lassen sich im thermodynamischen Gleichgewicht Graphit- $\text{FeCl}_3$ -Verbindungen mit kontinuierlich variablem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt bis zur Sättigung darstellen. Auch von daher muß also die Möglichkeit erwogen werden, daß nicht nur bestimmte, periodische Stapelfolgen der Schichten vorkommen, sondern auch solche mit unregelmäßiger Anordnung.

Eine verbesserte Strukturbeschreibung der Graphit-Einlagerungsverbindungen würde also das "Stufen"-Modell als idealisierten Grenzfall und eine unperiodische Stapelfolge der Schichten als Regelfall zugrundelegen. Statt von fehlgeordneten "Stufen"-Verbindungen würde treffender von Verbindungen mit unregelmäßiger Stapelfolge, aber gewisser Tendenz zur periodischen Anordnung zu sprechen sein. Diese Tendenz kann durch einen Ordnungsgrad ausgedrückt werden. Eine befriedigende Beschreibung einer Verbindung bezüglich der Stapelfolge wird also durch Angabe von Arten und Häufigkeiten der vorhandenen Schichten sowie durch ein quantitatives Maß für die Bildungstendenz einer periodischen Anordnung gegeben sein.

## 2. CHARAKTERISIERUNG NICHTPERIODISCHER SCHICHTSTRUKTUREN

**2.1 Statistik und Ordnungszustand.** Wir bezeichnen als "reine Stufen" diejenigen Verbindungen, die in der Stapelfolge dem Stufen-Modell entsprechen. Definiert man die "Stufenzahl"  $S$  als das Verhältnis der Graphitschichtenzahl ( $G$ ) zur Zahl der monomolekularen  $\text{FeCl}_3$ -Schichten ( $F$ ) in einem gegebenen Kristall bzw. Kristallteil,  $S = G/F$ , so kommen den "reinen Stufen" ganzzahlige Werte  $S = 1, 2, 3 \dots$  zu. Die kontinuierliche Variable  $S$  beschreibt auch die zwischen den reinen Stufen vorkommenden Verbindungen bezüglich der Schichten-Zusammensetzung. Hierbei bezieht sich  $S$  natürlich nur auf die von der Einlagerung betroffenen Kristallgebiete, während der häufig noch vorhandene "freie Graphit" und die durch Lösungsmittel nachträglich wieder ausgewaschenen Randzonen gesondert gesehen werden müssen. Die Stufenzahl  $S$  ist mit dem  $\text{FeCl}_3$ -Gewichtsanteil  $g$  verbunden durch

$$S = \frac{w_F}{w_G} \cdot \left( \frac{1}{g} - 1 \right) \quad (1)$$

wobei  $w_F$  bzw.  $w_G$  die Flächendichte der monomolekularen  $\text{FeCl}_3$ - bzw. Graphitschicht in der Verbindung bedeuten.

Der Zustand geringster Ordnung in der Stapelfolge der Schichten (keine Wechselwirkung) wird beschrieben durch einen rein statistischen Ansatz bei gegebenen Häufigkeiten der Schichtarten. Ginge man von monomoleku-

laren  $\text{FeCl}_3$ - und Graphitschichten aus, so kämen bei rein statistischer Stapelfolge auch direkt benachbarte  $\text{FeCl}_3$ -Schichten vor. Tatsächlich ist diese Möglichkeit jedoch auszuschließen, wie aus einer Vielzahl röntgenographischer Meßergebnisse hervorgeht. Auch die Tatsache der Sättigung des Graphits an  $\text{FeCl}_3$  genau bei dem theoretisch errechneten Gehalt von 69 Gew.% beweist das Vorliegen von nur monomolekularen Schichten.

Der statistische Ansatz muß deshalb ausgehen einerseits von Graphitschichten und andererseits von Doppelschichten  $\text{FeCl}_3$ -Graphit, die wir "Pakete erster Stufe" nennen, da sie auch das Schicht-Strukturmotiv der reinen 1. Stufe bilden (Abb. 1). Die Häufigkeiten dieser beiden "Basis-Schichtarten" in einem gegebenen Kristallit seien  $b_G$  bzw.  $b_1$  ( $b_G + b_1 = 1$ ). Es gilt also, da die Zahl der Pakete 1. Stufe hier gleich der Zahl der  $\text{FeCl}_3$ -Schichten ist:

$$b_1 = \frac{F}{F + (G - F)} = \frac{F}{G} = \frac{1}{S} \quad (2)$$

Das Ergebnis einer statistischen Durchmischung der beiden Basis-Schichtarten ist nun eine Stapelfolge, bei der zwischen je zwei  $\text{FeCl}_3$ -Schichten verschiedene Anzahlen von Graphitschichten liegen können, die wir jeweils, mit der unteren  $\text{FeCl}_3$ -Schicht kombiniert, als Paket zusammenfassen (Abb. 1). So ergibt sich eine Beschreibung des Kristallits— statt durch  $b_1$  und  $b_G$ —durch seine

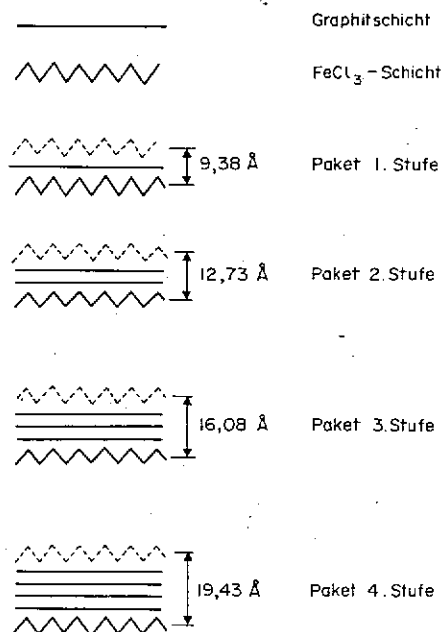


Abb. 1. Definition der Schichtpakete. Die gestrichelt gezeichneten  $\text{FeCl}_3$ -Schichten gehören zum jeweils folgenden Paket.

Schichtpaket hat Stufe, der...  
1). Hier...  
Zusammensetzung...  
Stufenbildung...  
Im rein statistischen...  
werden dann mit...  
Paketen der  $n$ -ten...

da die Gesamtzahl der Schichtpakete  $F$

Für  $S = 1$  ist nur ( $q_1 = b_1 = 1$ ) möglich. Überwiegt nun die Zahl  $S$  die Häufigkeit statistisch zu erwarten,  $q_n - q_n^*$  als Maß für die Abweichung in diesem Kristall zu bezeichnen bei verschiedenen Differenz  $1 - q_n^*$  aufträte. Den Quotienten

bezeichnen wir als...  
wird Null bei rein...  
erreicht den Maximum...  
 $n$ -ten Stufe. Zu bezeichnen...  
ganzzahligem  $S$ ...  
werden kann, da so...  
Paketart gebildet wird...  
**2.2 Röntgenographie**  
Röntgenbeugungsmessungen...  
experimentelle Beugungs...  
möglich. Nach einer...  
nen Methode [4, 5]...  
vermessenen Graphit...  
tischen Intensitätsverteilung...  
die für eine bestimmte...  
berechnet wurde. Die...  
Reflexlagen und die...  
kontinuierlich ändern...  
empfindlich von Anwesenheit...  
Schichtpakete abhängig...  
Übereinstimmung von...  
Intensitätsverteilung...

so kämen bei rein benachbarte FeCl<sub>3</sub>-Möglichkeit jedoch /ielzahl röntgeno-geht. Auch die an FeCl<sub>3</sub> genau bei t von 69 Gew.% monomolekularen

lb ausgehen einer-erseits von Doppel-akete erster Stufe" turmotiv der reinen eiten dieser beiden enen Kristallit seien o, da die Zahl der ler FeCl<sub>3</sub>-Schichten

$$= \frac{1}{S} \quad (2)$$

Durchmischung der Stapelfolge, bei der verschiedene Anzahlen die wir jeweils, mit t, als Paket zusam- ie Beschreibung des  $b_G$  —durch seine

Graphitschicht

FeCl<sub>3</sub>-Schicht

Paket 1. Stufe

Paket 2. Stufe

Paket 3. Stufe

Paket 4. Stufe

gestrichelt gezeichneten s folgenden Paket.

Schichtpaket-Häufigkeiten  $q_n$  ( $n$  = Stufenzahl der reinen Stufe, deren Strukturmotiv das Schichtpaket ist:  $\sum q_n = 1$ ). Hierdurch kann ein Abweichen der Schichtpaket-Zusammensetzung von der Statistik als "Tendenz zur Stufenbildung" gut wiedergegeben werden.

Im rein statistischen Fall (die Paket-Häufigkeiten werden dann mit  $q_n^*$  bezeichnet) ist die Zahl  $P_n$  von Paketen der  $n$ -ten Stufe

$$P_n = b_1^2 \cdot b_G^{n-1} \cdot G = q_n^* \cdot F$$

da die Gesamtzahl der "Basis-Schichten"  $G$  und die der Schichtpakete  $F$  ist. Daraus ergibt sich mit (2):

$$q_n^* = \frac{(S-1)^{n-1}}{S^n} \quad (3)$$

Für  $S=1$  ist nur die Struktur der reinen 1. Stufe ( $q_1 = b_1 = 1$ ) möglich.

Überwiegt nun in einem Kristall mit gegebener Stufenzahl  $S$  die Häufigkeit einer Paketart ( $q_n$ ) die rein statistisch zu erwartende ( $q_n^*$ ), so kann der Überschuß  $q_n - q_n^*$  als Maß für die Bildungstendenz der  $n$ -ten Stufe in diesem Kristall angesehen werden. Um solche Differenzen bei verschiedenem  $S$  vergleichbar zu machen, beziehen wir sie auf die jeweils maximal denkbare Differenz  $1 - q_n^*$ , die beim Vorliegen reiner Stufen aufträte. Den Quotienten

$$Q_n = \frac{q_n - q_n^*}{1 - q_n^*} \quad (4)$$

bezeichnen wir als "Bildungsgrad der  $n$ -ten Stufe". Er wird Null bei rein statistischer Schichtstapelung und erreicht den Maximalwert Eins im Grenzfall der reinen  $n$ -ten Stufe. Zu bemerken ist, daß in Kristallen mit nicht ganzzahligem  $S$  der obere Grenzwert nicht erreicht werden kann, da solche Kristalle nicht durch eine einzige Paketart gebildet werden können.

**2.2 Röntgenographische Schichtpaket-Analyse.** Durch Röntgenbeugungsmessungen der 001-Reflexe ist eine experimentelle Bestimmung des Ordnungszustandes möglich. Nach einer von uns an anderer Stelle angegebenen Methode [4, 5] kann das Röntgendiagramm einer vermessenen Graphit-FeCl<sub>3</sub>-Probe jeweils einer theoretischen Intensitätsverteilungskurve zugeordnet werden, die für eine bestimmte Schichtpaket-Zusammensetzung berechnet wurde. Die Zuordnung erfolgt mit Hilfe der Reflexlagen und der Halbwertsbreiten, da diese sich kontinuierlich ändernden Größen eindeutig und meist empfindlich von Art und Häufigkeit der vorhandenen Schichtpakete abhängig sind. Ein Beispiel für die gute Übereinstimmung von berechneter und experimenteller Intensitätsverteilung ist in Abb. 2 dargestellt.

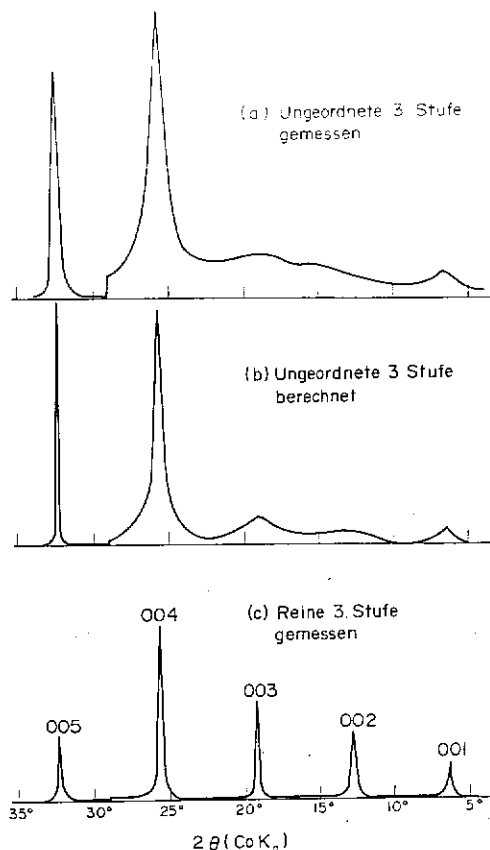


Abb. 2. (a) Röntgenbeugungsdiagramm einer Graphit-FeCl<sub>3</sub>-Verbindung mit 43 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> und ungeordneter Schichtfolge. Zum Vergleich das berechnete Diagramm (b) dieser Verbindung (vergl. Tabelle 2) und das gemessene Diagramm einer geordneten Verbindung (c) mit gleichem FeCl<sub>3</sub>-Gehalt. Zu beachten ist, daß im berechneten Diagramm (b) die experimentell bedingte Linienverbreiterung nicht enthalten ist. In allen Diagrammen wurde bei  $2\theta = 29^\circ$  die Aufnahmeempfindlichkeit um den Faktor 10 verkleinert.

Als allgemeine Charakteristika für unperiodische Folgen von Schichtarten unterschiedlicher Dicke kann man den Berechnungen entnehmen: kontinuierliche Reflexverschiebungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, das gleichzeitige Auftreten von diffusen und schärferen 001-Reflexen von derselben Schichtfolge und ein starkes Schwanken der Intensitätsmaxima.

Für die Graphit-Einlagerungsverbindungen ergeben die unter [4] und [5] angegebenen Berechnungen folgende Ergebnisse, aus denen man bereits eine qualitative Beurteilung von Beugungsdiagrammen vornehmen kann: Ausgehend von den Reflexlagen einer reinen Stufe, wandern die Beugungsmaxima beim "Zumischen" der Pakete einer anderen Stufe in Richtung der jeweils am dichtesten benachbarten Reflexe der zugemischten Stufe (Abb. 3). Der Zusammenhang zwischen Reflexlagen und

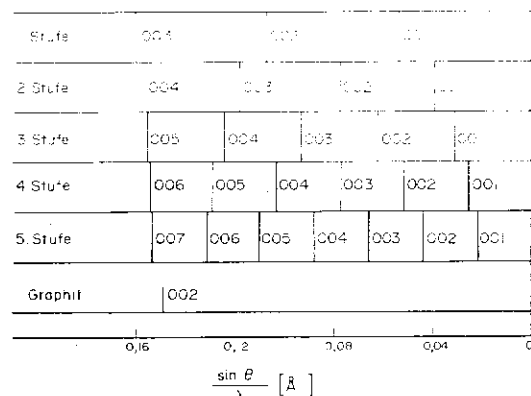


Abb. 3. Berechnete Reflexlagen der streng periodisch aufgebauten "reinen Stufen" und des reinen Graphits. Die Reflexe  $l = n + 2$  der  $n$ -ten Stufe sind untereinander am dichtesten benachbart.

Mischungsverhältnis ist jedoch im allgemeinen nicht linear. Entsprechendes gilt für Mischungen aus mehr als zwei Paketarten. Die Halbwertsbreiten wachsen beim Zumischen von anderen Paketarten kontinuierlich an. Außerdem werden die Linien umso breiter, je weiter voneinander entfernt die benachbarten Reflexe der zugrundeliegenden reinen Stufen sind. Charakteristisch ist zum Beispiel, daß der Reflex bei  $(\sin \theta)/\lambda = 0,15 \dots 0,16$  in allen Mischungsansätzen nahezu scharf bleibt. Diese experimentell eindeutig bestätigte Erscheinung hängt damit zusammen, daß die 001-Reflexe mit  $l = n + 2$  von sämtlichen Stufen in diesem Gebiet fast zusammenfallen, wie aus Abb. 3 hervorgeht. Beugungstheoretisch bedeutet dies, daß bei dem entsprechenden Glanzwinkel an allen Schichtpaketarten eine nahezu "ganzahlige" Phasendifferenz  $l \cdot 2\pi$  auftritt, so daß auch bei beliebiger Folge der Schichten alle gestreuten Wellen fast in Phase schwingen. Die genaue Lage dieses Reflexes ist, wie sich aus den Berechnungen ergibt, fast linear abhängig vom  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt des Kristalls und praktisch unabhängig von Art und Häufigkeit der Schichtpakete bei gegebenem  $S$ . Da wegen seiner Schärfe auch eine sehr genaue Angabe des Glanzwinkels möglich ist, eignet sich dieser Reflex gut zur Bestimmung des  $\text{FeCl}_3$ -Gehaltes und damit der Stufenzahl  $S$  (Abb. 4). Für die anderen 001-Reflexe zeigt sich auch bei gegebenem  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt noch eine mehr oder weniger starke Abhängigkeit der Reflexlagen und Halbwertsbreiten vom Mischungsverhältnis der Schichtpakete. Ein Beispiel ist in Abb. 5 gegeben. Eine Anzahl weiterer Fälle haben wir in den obengenannten Arbeiten zusammengestellt.

Diesen Berechnungen liegen aus mathematischen Gründen andere Schichtpaket-Definitionen zugrunde als die in der vorliegenden Arbeit durch Abb. 1 eingeführten: Neben einfachen Graphitschichten und Paketen 1. Stufe

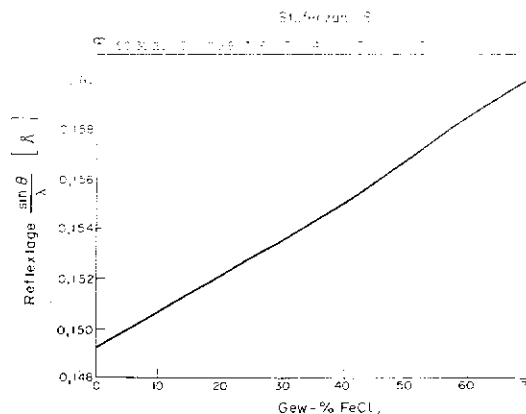


Abb. 4. Berechnete Lagen der Reflexe  $l = n + 2$  der  $n$ -ten Stufe. Die Lage dieses bei allen Verbindungen schärfsten und stärksten Reflexes ist auch bei ungeordneter Schichtfolge nur vom  $\text{FeCl}_3$ -Gehalt abhängig.

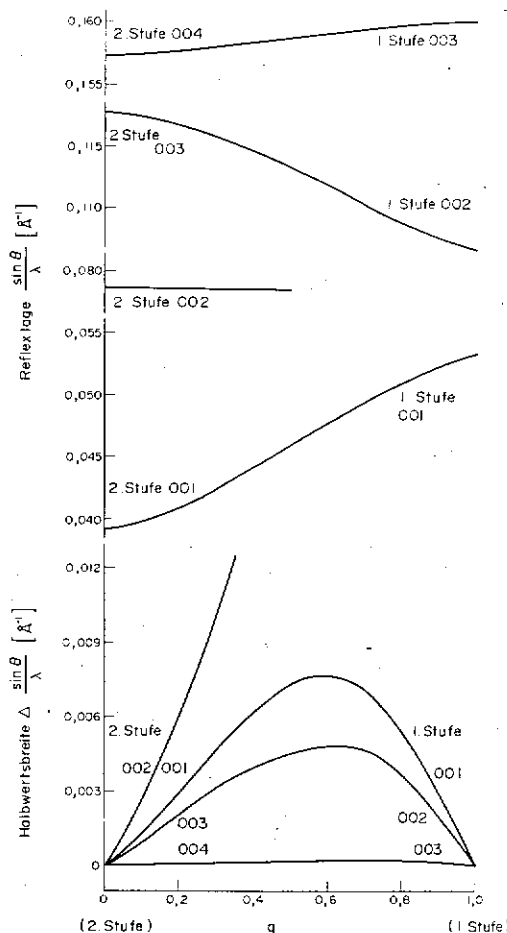


Abb. 5. Berechnete Reflexlagen und Halbwertsbreiten statistischer Mischungen von Schichtpaketen der 1. und 2. Stufe, Häufigkeiten  $q_1 + q_2 = 1$ .

(wie in Abb. 1 gerechnet, verwendet bei gerader Schichtfolge und unter der Voraussetzung noch eine zusätzliche Schicht enthalten. Die Stufenarten ( $p_0, p_1, p_2, \dots$ ) vorliegenden Arbeit die ab  $n = 1$  auszuf...

$$q_n = \frac{1}{1 - p_0}$$

wobei in die Summe aufzunehmen sind, ergänzen:

$$m + m' = 2n \quad \text{für } m + m' = 2n + 1 \quad \text{für } m + m' = 2n - 1 \quad \text{für}$$

Für einen Kristall mit die Pakethäufigkeiten für die Häufigkeiten einfache Graphitschicht. Für die Definition eindeutige Angabe über die Schichtfolge notwendig. Andererseits Berechnungen die Verteilung "Paketen" äußerst von höherer Stufen von sich im Ansatz enthalten.

Zur Ermittlung des man nun folgendem schärfsten Reflexes Gehalt des Kristalls bzw.  $S$ . Aus den danach in wird nach der in [5] die paketzusammensetzung. Die Umrechnung Häufigkeiten  $q_n$  während Häufigkeiten  $q_n^*$  liefert Stufe—im allgemeinen am nächsten liegt—ergibt der entsprechenden Glanzwinkel bemerkt, daß zur Bestimmung bestimmten Stufe in einer aller Paketarten bestimmt die jeweils in den Aus...

### 3. DER ORDNUNG GRAPHIT

#### 3.1 Allgemeines. Im paketzusammensetzung

(wie in Abb. 1) wird mit Paketen höherer Stufen gerechnet, die im Gegensatz zu den in dieser Arbeit verwendeten möglichst symmetrisch aufgebaut sind, d.h. bei gerader Stufenzahl gleich viele Graphitschichten über und unter der FeCl<sub>3</sub>-Schicht und bei ungerader Stufenzahl noch eine zusätzliche Graphitschicht über der FeCl<sub>3</sub>-Schicht enthalten. Die Häufigkeiten dieser Schichtpaketearten ( $p_G, p_1, p_2, \dots, \sum p_n + p_G = 1$ ) sind mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten ( $q_n$ ) verknüpft durch die ab  $n = 1$  auszuführende Formel

$$q_n = \frac{1}{1 - p_G} \left[ q_{n-1} p_G (1 - p_G) + \sum_{m,m'} p_m p_{m'} \right] \quad (5)$$

wobei in die Summierung nur die wenigen Summanden aufzunehmen sind, die den folgenden Bedingungen genügen:

$$\begin{aligned} m + m' &= 2n && \text{für } m, m' \text{ gerade oder } m, m' \text{ ungerade} \\ m + m' &= 2n + 1 && \text{für } m \text{ gerade, } m' \text{ ungerade} \\ m + m' &= 2n - 1 && \text{für } m \text{ ungerade, } m' \text{ gerade} \end{aligned}$$

Für einen Kristall mit gegebener Schichtfolge lassen sich die Pakethäufigkeiten  $q_n$  eindeutig angeben, während dies für die Häufigkeiten  $p_n$  nicht der Fall ist, weil hier auch einfache Graphitschichten als "Paketart" gelten können. Für die Definition des Bildungsgrades ist aber eine eindeutige Angabe über die Schichtpaketzusammensetzung nötig. Andererseits war in den röntgentheoretischen Berechnungen die Verwendung von einfachen Graphit-"Paketen" äußerst vorteilhaft, weil dadurch die Pakete höherer Stufen von selbst mit rein statistischer Häufigkeit im Ansatz enthalten waren.

Zur Ermittlung des Bildungsgrades einer Stufe geht man nun folgendermaßen vor: Aus der Lage des schärfsten Reflexes ergibt sich mit Abb. 4 der FeCl<sub>3</sub>-Gehalt des Kristalls bzw. mit Gleichung (1) die Stufenzahl  $S$ . Aus den danach in Frage kommenden Rechenansätzen wird nach der in [5] angegebenen Methode die Schichtpaketzusammensetzung mit den Häufigkeiten  $p_n$  ermittelt. Die Umrechnung mit Gleichung (5) führt zu den Häufigkeiten  $q_n$ , während Gleichung (3) die statistischen Häufigkeiten  $q_n^*$  liefert. Der Bildungsgrad  $Q_n$  einer Stufe—im allgemeinen interessiert diejenige Stufe, die  $S$  am nächsten liegt—ergibt sich schließlich durch Einsetzen der entsprechenden Größen in Gleichung (4). Es sei noch bemerkt, daß zur Berechnung des Bildungsgrades einer bestimmten Stufe in einem Kristall nicht die Häufigkeiten aller Paketarten bestimmt werden müssen, sondern nur die jeweils in den Ausdruck  $Q_n$  eingehende.

### 3. DER ORDNUNGSZUSTAND VERSCHIEDENER GRAPHIT-FeCl<sub>3</sub>-VERBINDUNGEN

3.1 Allgemeines. Im folgenden geben wir die Schichtpaketzusammensetzung und den Stufen-Bildungsgrad

verschiedener von uns dargestellter und röntgenographisch vermessener Graphit-FeCl<sub>3</sub>-Verbindungen an. Die Verbindungen unterscheiden sich in den Darstellungsbedingungen (Einlagerungsverfahren, Temperatur, Reaktionszeit), im FeCl<sub>3</sub>-Gehalt und als Folge davon im Ordnungszustand.

Für sämtliche Proben wurden als Ausgangsstoffe "Reinstflockengraphit RFG 99,5%C" (Graphitwerk Kropfmühl, Passau) von 0,1 bis 1 mm Blättchendurchmesser und frisch hergestelltes wasserfreies FeCl<sub>3</sub> verwendet. Die Einlagerung erfolgte im "2-Ofen-Verfahren", das bereits näher beschrieben wurde [9]. Die technischen Daten für die Röntgenbeugungsaufnahmen (Einkristalldiffraktometer) sind in [5] wiedergegeben.

Allgemein ist festzustellen, daß die für eindimensionale Fehlernungen charakteristischen Beugungseffekte bei allen Proben mehr oder weniger stark sichtbar sind, mit Ausnahme der gesättigten Proben (1. Stufe) und einiger, unter speziellen Bedingungen hergestellter Präparate. Diese sollen zunächst besprochen werden.

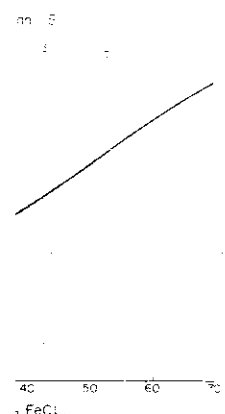
3.2 Reine Stufen. Wie wir bereits mitteilten [10], bilden sich im "2-Ofen-Verfahren" bei Anwesenheit ausreichender Mengen von Chlor, Brom, Sauerstoff oder Wasserdampf und Einhaltung der geeigneten Bedingungen für Temperatur, Zeit und FeCl<sub>3</sub>-Dampfdruck Einlagerungsverbindungen von signifikant höherer Periodizität, die dem idealen Stufenmodell sehr nahe kommen. Die 001-Reflexlagen solcher "reinen Stufen" entsprechen genau dem vom Modell her zu erwartenden, also für die  $n$ -te Stufe entsprechend

$$d_{001} = \frac{1}{n} \cdot [9,38 + (n-1) \cdot 3,35] (\text{\AA})$$

wobei sich der Wert 9,38 Å aus dem Platzbedarf eines Paketes 1. Stufe ergibt und 3,35 Å der Abstand zweier Graphitschichten ist.

Die Proben zeigen nur scharfe oder sehr wenig verbreiterte Reflexe. Hieraus ergibt sich, daß nur geringe Beimischungen "fremder" Schichtpakete vorliegen. Als Beispiel ist in Abb. 2 (c) das Röntgendiagramm der reinen 3. Stufe wiedergegeben. Tabelle 1 gibt die Darstellungsbedingungen für die vermessenen Proben bis zur 4. Stufe an sowie den Bildungsgrad  $Q_n$  der jeweiligen Stufe. Wie bereits erwähnt, sind für die Bildung der reinen 1. Stufe keine Zusatzstoffe nötig, da bei entsprechendem FeCl<sub>3</sub>-Gehalt der Verbindung nur eine periodische Schichtfolge möglich ist.

Angemerkt sei, daß auch Temperaturbedingungen, die von den in der Tabelle aufgeführten abweichen, zu den gleichen Produkten führen können. Der resultierende FeCl<sub>3</sub>-Gehalt ergibt sich bei genügend langer Einlagerungszeit jeweils aus dem Dampfdruckgleichgewicht zwischen der Verbindung und dem reinen FeCl<sub>3</sub>, das für

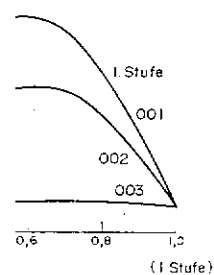


$l = n + 2$  der  $n$ -ten Stufe, schärfsten und stärksten Schichtfolge nur vom 1. Stg.

1. Stufe 003

1. Stufe 002

1. Stufe 001



Halbwertsbreiten statisten der 1. und 2. Stufe,  $z = 1$ .

Tabelle 1. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften "reiner Stufen"

| Stufe<br><i>n</i> | FeCl <sub>3</sub> -Gehalt |                          | Reaktions-<br>temp. | FeCl <sub>3</sub> -Temp. | Einlagerungs-<br>zeit | Zusatzstoff            | Bildungsgrad<br><i>Q<sub>n</sub></i> |
|-------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------------------|
|                   | experimentell             | theoret.<br>nach Gl. (1) |                     |                          |                       |                        |                                      |
| 1.                | 69 Gew.-%                 | 69 Gew.-%                | 300°C               | 300°C                    | 24 h                  | —                      | 1,00                                 |
| 2.                | 54 Gew.-%                 | 53 Gew.-%                | 340°C               | 290°C                    | 18 h                  | O <sub>2</sub> 1 bar   | 0,96                                 |
| 3.                | 42 Gew.-%                 | 43 Gew.-%                | 335°C               | 260°C                    | 63 h                  | Cl <sub>2</sub> 1 bar  | 0,99                                 |
| 4.                | 32 Gew.-%                 | 36 Gew.-%                | 350°C               | 250°C                    | 16 h                  | O <sub>2</sub> 0,2 bar | 0,83                                 |

einen bestimmten FeCl<sub>3</sub>-Gehalt bei unterschiedlichen Temperaturpaaren eingestellt werden kann.

Da die Einlagerungsisothermen mit der Temperatur monoton ansteigen, ist es experimentell schwierig, ein Produkt mit genau dem gewünschten FeCl<sub>3</sub>-Gehalt zu erreichen. Besonders bei höheren Stufen, wo die FeCl<sub>3</sub>-Gehalte für ganzzahlige Stufenzahlen *S* immer dichter beieinander liegen, sind deshalb die erhaltenen Abweichungen von ganzzahligen Werten für *S* relativ groß, so daß schon von daher der Bildungsgrad *Q<sub>n</sub>* weiter von Eins entfernt bleibt.

Wir haben mit dem Gehalt etwa der 5. und 6. Stufe bei Anwesenheit von Chlor oder Sauerstoff Präparate erhalten, deren Reflexbreiten erheblich geringer waren als bei den auf sonstige Weise hergestellten Verbindungen gleichen FeCl<sub>3</sub>-Gehaltes, jedoch lag der Bildungsgrad der entsprechenden Stufe noch unter 0,7. Vielleicht läßt sich dieses Ergebnis in Zukunft durch genauere Kontrolle der Einlagerungsbedingungen noch verbessern. Es ist aber auch möglich, daß hier bereits der im thermodynamischen Gleichgewicht vorhandene Fehlorderungsgrad erreicht ist. Denn mit steigender Stufenzahl muß die Fehlorderungsenergie einer FeCl<sub>3</sub>-Schicht—die Energiedifferenz zwischen "richtiger" und "falscher" Einordnung—abnehmen, so daß der Einfluß der Mischungsentropie auf die Gleichgewichtsstruktur immer größer wird.

**3.3 Verbindungen im reinen Graphit-FeCl<sub>3</sub>-System.** Über die Wirkungsweise der im vorangehenden Abschnitt besprochenen Zusatzstoffe bei der Einlagerung können wir noch keine Aussagen machen. Fest steht nur, daß sie einen entscheidenden Einfluß auf die Struktur (nicht auf den FeCl<sub>3</sub>-Gehalt) der Verbindungen ausüben. Man wird solche "reinen Stufen" als Sonderfall ansehen müssen und als Normalfall diejenigen Verbindungen, die ohne Zusatzstoffe, also im reinen Graphit-FeCl<sub>3</sub>-System, dargestellt werden. Hierbei werden die Probenrohre vor der Temperaturbehandlung evakuiert (10<sup>-4</sup> bar). In Stickstoff- oder Argonatmosphäre erhielten wir die gleichen Resultate.

Für zwei Beispiele solcher "Vakuum-Proben" wollen wir nun das Ergebnis der röntgenographischen Schichtpaketanalyse vollständig wiedergeben. Die Beispiele können

als typisch für eine Vielzahl von unter ähnlichen Bedingungen dargestellten Verbindungen gelten.

In Abb. 2 (a) ist das Röntgenbeugungsdiagramm einer Probe abgebildet, die bei den Temperaturen 350°C (Graphitseite) bzw. 260°C (FeCl<sub>3</sub>-Seite) in einer Zeit von 14 h dargestellt wurde. Der FeCl<sub>3</sub>-Gehalt entspricht mit 43 Gew.-% dem der 3. Stufe. Auch die Lagen der stärkeren Reflexe sind mit dem idealen Modell der 3. Stufe vereinbar, nicht jedoch die Breite der Linien. Die Auswertung ergibt für die Häufigkeiten der enthaltenen Schichtpaketarten die in Tabelle 2 wiedergegebenen Werte. Dazu gehört die in Abb. 2 (b) berechnete Intensitätsverteilungskurve. Der Bildungsgrad der 3. Stufe ergibt sich daraus zu *Q<sub>3</sub>* = 0,41, während in dem selben Kristall *Q<sub>2</sub>* = 0,07 und *Q<sub>4</sub>* = 0,05 sind. Man kann also sagen, daß bei denjenigen Darstellungsbedingungen, die zum FeCl<sub>3</sub>-Gehalt der 3. Stufe führen, die gehaltsadäquate Schichtpaketart durchaus überstatistisch gebildet wird. Der Überschuß erreicht jedoch nur 41% des theoretisch möglichen.

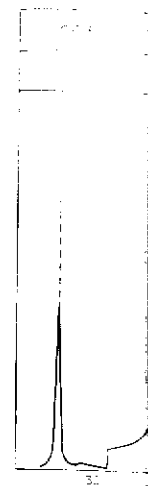
Von einer Probe mit 55 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> (*S* = 1,8), dargestellt in 64 h bei den Temperaturen 350°C/290°C, ist

Tabelle 2. Schichtpaketzusammensetzung einer Probe mit 43 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> (vergl. Abb. 2)

| Schichtpakete | Häufigkeit<br><i>q<sub>n</sub></i> | Statistische<br>Häufigkeit <i>q<sub>n</sub><sup>*</sup></i> |
|---------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1. Stufe      | 0                                  | 0,33                                                        |
| 2. Stufe      | 0,28                               | 0,22                                                        |
| 3. Stufe      | 0,50                               | 0,15                                                        |
| 4. Stufe      | 0,14                               | 0,10                                                        |
| 5. Stufe      | 0,04                               | 0,07                                                        |
| höhere        | 0,04                               | 0,13                                                        |

Tabelle 3. Schichtpaketzusammensetzung einer Probe mit 55 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> (vergl. Abb. 6)

| Schichtpakete | Häufigkeit<br><i>q<sub>n</sub></i> | Statistische<br>Häufigkeit <i>q<sub>n</sub><sup>*</sup></i> |
|---------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 1. Stufe      | 0,38                               | 0,56                                                        |
| 2. Stufe      | 0,50                               | 0,25                                                        |
| 3. Stufe      | 0,12                               | 0,11                                                        |

Abb. 6. Röntgenbeugung mit 55 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> die Aufnahmeempfindlichkeit. Vergleich mit Abb. 2 (a).

in Abb. 6 das Röntgenbeugungsdiagramm einer Probe mit 55 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> (S = 1,8) dargestellt. Man erkennt, daß die Beugungslinien der 3. Stufe (Q<sub>3</sub>) im Vergleich mit Abb. 2 (a) sehr intensiv sind. Die Reflexlagen der 3. Stufe liegen mit dem idealen Modell der 3. Stufe überein, während die Reflexlagen der 2. Stufe (Q<sub>2</sub>) und der 4. Stufe (Q<sub>4</sub>) von den Reflexlagen der 3. Stufe abweichen. Die Häufigkeiten der enthaltenen Schichtpaketarten (q<sub>n</sub>) sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Der Bildungsgrad der 3. Stufe (Q<sub>3</sub>) ist mit 0,41 (41%) überstatistisch gebildet. Der Überschuß erreicht jedoch nur 41% des theoretisch möglichen.

Wegen der Abnahme der FeCl<sub>3</sub>-Schichtdicke mit zunehmender Stufenzahl sinkt der Bildungsgrad der 2. Stufe (Q<sub>2</sub>) mit zunehmender Stufenzahl ab. Eine Verbindung mit einem theoretischen Gehalt von Q<sub>2</sub> = 0,04 ist bei genügend langer Einlagerungszeit, immer noch bei 001-Reflexe hervorzuheben. Die röntgenographische Schichtpaketanalyse nach wie vor.

**3.4 Temperaturabhängigkeit des Bildungsgrades.** In Abb. 7 (a) ist das Röntgenbeugungsdiagramm einer Probe (Q<sub>2</sub>) für eine Stufe (Q<sub>2</sub>) dargestellt, die sich in der 2. Stufe befindet. Der FeCl<sub>3</sub>-Gehalt entspricht dem der 2. Stufe. Man erkennt, daß bei den tieferen Temperaturen (300°C) der Bildungsgrad der 2. Stufe (Q<sub>2</sub>) höher ist als bei den höheren Temperaturen (350°C).

Bildungsgrad  
 $Q_n$

1,00  
0,96  
0,99  
0,83

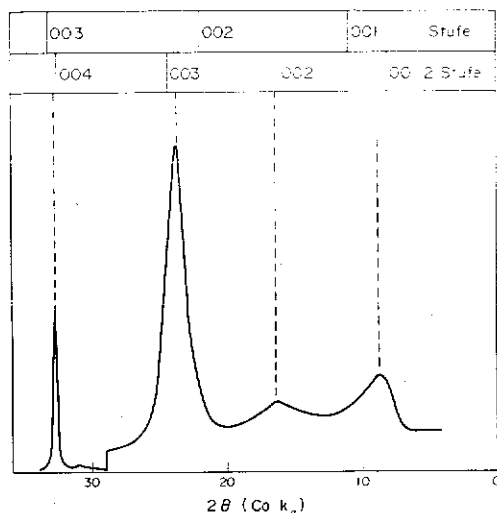


Abb. 6. Röntgenbeugungsdiagramm einer Graphit-FeCl<sub>3</sub>-Verbindung mit 55 Gew.-% FeCl<sub>3</sub>. Bei  $2\theta = 29^\circ$  wurde die Aufnahmeempfindlichkeit um den Faktor 10 verkleinert. Zum Vergleich die Reflexlagen der reinen 1. und 2. Stufe.

in Abb. 6 das Röntgenbeugungsdiagramm gezeigt. Man erkennt, daß hier wegen der Unganzzahligkeit der Stufenzahl die Reflexe zwischen denen der angrenzenden reinen Stufen liegen. Die Auswertung der Halbwertsbreiten und Reflexlagen ergibt die in Tabelle 3 wiedergegebenen Häufigkeiten der Schichtpakete. Daraus erhält man für den Bildungsgrad der 2. Stufe  $Q_2 = 0,33$ . Bemerkenswert ist, daß der Überschuß der gehaltsadäquaten Schichtpaketart gegenüber der rein statistischen Häufigkeit ( $q^*$ )—wie auch schon im vorherigen Beispiel—zu Lasten der Pakete 1. Stufe geht, denn diese erreichen nicht die statistische Häufigkeit.

Wegen der Abnahme der Wechselwirkung zwischen den FeCl<sub>3</sub>-Schichten über mehrere Graphitschichten hinweg sinkt der Bildungsgrad der gehaltsadäquaten Stufen mit abnehmendem FeCl<sub>3</sub>-Gehalt. So fanden wir für eine Verbindung mit 24 Gew.-% FeCl<sub>3</sub>—dem theoretischen Gehalt der 7. Stufe—nur noch einen Bildungsgrad von  $Q_7 = 0,04$ . Die FeCl<sub>3</sub>-Schichten sind jedoch bei genügend langer Einlagerungszeit, d.h. mehreren Stunden, immer noch homogen verteilt, wie aus der Lage der 001-Reflexe hervorgeht. Der Anteil an freiem Graphit (im röntgenographischen Sinne) ist bei diesen "Vakuum-Proben" nach wie vor sehr klein.

**3.4 Temperatur- und Zeitabhängigkeit des Stufen-Bildungsgrades.** In Abb. 7 ist der Bildungsgrad der 2. Stufe ( $Q_2$ ) für eine Reihe von Verbindungen wiedergegeben, die sich in der Reaktionstemperatur unterscheiden. Der FeCl<sub>3</sub>-Gehalt liegt bei allen Proben dicht unterhalb dem der 2. Stufe. Man sieht, daß der Bildungsgrad  $Q_2$  sich bei den tieferen Temperaturen nur wenig ändert und erst

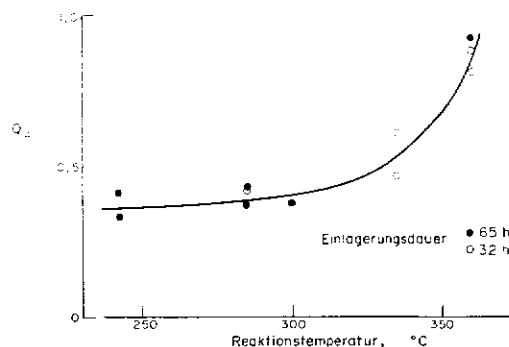


Abb. 7. Bildungsgrad der 2. Stufe ( $Q_2$ ) verschiedener Proben mit etwa 50 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

oberhalb von etwa 330°C steil ansteigt. Bei 360°C wird schon fast der Bildungsgrad der vorher besprochenen "reinen Stufen" erreicht. Diese wurden aber—auch bei niedrigeren Reaktionstemperaturen—durch Zufügen von Chlor oder Sauerstoff erhalten.

Hieraus ergibt sich folgende Deutung des Kurvenverlaufs: Auf Grund des Dissoziationsgleichgewichtes  $2\text{FeCl}_3(\text{fest}) \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_2(\text{fest}) + \text{Cl}_2$  enthalten die Probenrohre bei der Reaktion stets geringe Mengen Chlor. Bei höheren Einlagerungstemperaturen muß auch die FeCl<sub>3</sub>-Temperatur höher eingestellt werden, damit das Dampfdruckgleichgewicht für den Endgehalt von 50% erreicht wird. Das Dissoziationsgleichgewicht des FeCl<sub>3</sub> verschiebt sich dabei nach rechts, so daß der Partialdruck des Chlors sich erhöht. Er könnte dann ausreichen, um die Tendenz zur Bildung einer reinen Stufe merklich zu vergrößern. Neben diesem Einfluß könnte die höhere Temperatur auch noch im Sinne einer schnelleren Einstellung des Struktur-Gleichgewichtes wirksam werden. Dies ist aber unwahrscheinlich, weil dann auch die Einlagerungszeit einen entsprechenden Einfluß haben müßte. Wie aus Abb. 7 hervorgeht, besteht jedoch kein deutlicher Unterschied zwischen den Präparaten mit Reaktionszeiten von 32 und 65 Stunden.

Um zu klären, ob bei kürzeren Zeiten eine Abhängigkeit

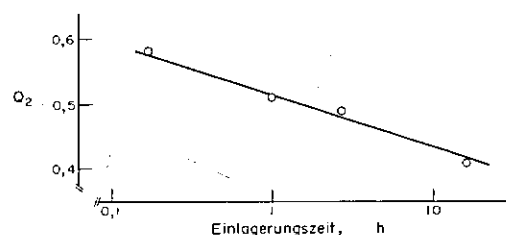


Abb. 8. Bildungsgrad der 2. Stufe ( $Q_2$ ) verschiedener Proben mit 48 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Einlagerungsdauer. Reaktionstemperatur 350°C.

on unter ähnlichen  
ungen gelten.

ungsdiagramm einer  
temperaturen 350°C  
ite) in einer Zeit von  
halt entspricht mit 43

Lagen der stärkeren  
iodell der 3. Stufe  
te der Linien. Die  
sitien der enthaltenen

2 wiedergegebenen  
, 2 (b) berechnete

Bildungsgrad der 3.  
,41, während in dem  
0,05 sind. Man kann  
stellungsbedingungen,

Stufe führen, die  
rchaus überstatistisch  
ht jedoch nur 41% des

.-% FeCl<sub>3</sub> ( $S = 1,8$ ),  
turen 350°C/290°C, ist

nensetzung einer  
(vergl. Abb. 2)

Statistische  
Häufigkeit  $q^*$

0,33  
0,22  
0,15  
0,10  
0,07  
0,13

nensetzung einer  
(vergl. Abb. 6)

Statistische  
Häufigkeit  $q^*$

0,56  
0,25  
0,11



—bei den Graphit-

ungsdiagramm eines ben. Man erkennt reinen ersten Stufe n Reflexe, die auf riger Schichtpakete lbwertsbreiten und ragerungen hier nur rgab für die hierzu sammensetzung aus Stufe, 15% 3. Stufe entsprechend einem stärksten Reflex bei Stufe (003) und der Dadurch ist seine l. Stufe (002 und 003 hließlich enthält das eien Graphits. Somit äßig und strukturell ereichen.

s deutlich, daß die kurtypen führt. Es Kombinationen von schenen Strukturen Probe. Die Art und zeigen nun gewisse mit der Darstel-

ingsbedingungen der Regel Gemische der wenn die Reaktions-ß der Gesamt-FeCl<sub>3</sub>-einer reinen Stufe ogenität liegen dann n Gegensatz hierzu " stets homogen mit ns führen bei sehr cherweise alle Einl-ristallinhomogenität. en einen mehr oder Graphit, auf den wir nmen werden.

linhomogenität zeigt araten" im Konzen- l. Stufe. Hier setzt nicht der weitgehend ichten fort, sondern ernalb der Kristalle ungeordnete Bereiche em Graphit. Das in sdiagramm gibt ein

schwinden die unge- gunsten der reinen l.

Stufe und des freien Graphits. Zuletzt geht auch der—inzwischen stark angewachsene—Graphitanteil direkt in die 1. Stufe über. Dieser Verlauf scheint allein mit dem FeCl<sub>3</sub>-Gehalt zusammenzuhängen und ist nicht oder nur sehr wenig abhängig von der Zeit und der Reaktionstemperatur. Wir beobachteten die Phasentrennung an Präparaten, die zwischen 2 und 72 Stunden bei Temperaturen von 285 bis 360°C dargestellt worden waren.

Abbildung 10 zeigt anhand einer Reihe von Beugungsdiagrammen die Entwicklung des Graphitanteils bei fortgesetzter Einlagerung unter konstanten Bedingungen (Temperatur 285/255°C, evakuiertes Probenrohr). Während sich die ungeordnete Einlagerungsverbindung langsam aufbaut (a, b, c), nimmt der ursprüngliche Graphitanteil ab. Der Hauptreflex der bereits FeCl<sub>3</sub> enthaltenden Bereiche ist zunächst nur als Flanke des Graphitreflexes sichtbar, wächst dann aber und verschiebt sich gleichzeitig. Im Zusammenhang mit Abb. 4 bedeutet dies, daß außer der Menge an Einlagerungsverbindung auch deren FeCl<sub>3</sub>-Gehalt steigt. Unterhalb dem Gehalt der 2. Stufe (d) ist fast der gesamte Graphit verbraucht. Die FeCl<sub>3</sub>-

Schichten sind jetzt homogen, aber unperiodisch verteilt. Bei weiterer FeCl<sub>3</sub>-Aufnahme (e, f) tritt nun die eben beschriebene Phasentrennung auf. Man muß also annehmen, daß dann bereits eingelagerte FeCl<sub>3</sub>-Schichten in erheblicher Menge wieder austreten, während eine größere Zahl an anderer Stelle des Kristalls zur reinen 1. Stufe eingebaut wird, so daß ausgedehnte Bereiche von reinem Graphit sichtbar werden. Untersucht man in diesem Stadium verschiedene Kristalle einer Probe, so stellt man bezüglich des Graphit- und 1. Stufe-Anteils eine Probeninhomogenität fest. In kleineren Kristallen ist die Phasentrennung weiter fortgeschritten.

Der FeCl<sub>3</sub>-Gehalt, bei dem der ursprüngliche Graphitreflex praktisch verschwunden ist, hängt von der Reaktionstemperatur ab. Wir fanden, daß diese Grenzkonzentration mit den Temperaturen 285°C, 335°C und 360°C bei ca. 45, 40 und 25 Gew.-% FeCl<sub>3</sub> erreicht wurde, allerdings nach verschiedenen Zeiten.

Der Abbau von Graphit-FeCl<sub>3</sub>-Verbindungen der 1. Stufe führt ebenfalls zu inhomogenen Produkten. Hier werden beim Übergang zur 2. Stufe die vorher beschriebenen Zustände im umgekehrten Sinne durchlaufen: allmähliches Verschwinden von Bezirken der reinen 1. Stufe zugunsten von ungeordneten Bereichen und freiem Graphit, dessen Anteil etwa beim Erreichen des FeCl<sub>3</sub>-Gehaltes der 2. Stufe wieder verschwindet. Wegen der Gleichartigkeit der Zwischenzustände beim Auf- und Abbau kann man annehmen, daß thermodynamische Gleichgewichtszustände durchlaufen werden. Allerdings erfolgt der Abbau wesentlich langsamer als der Aufbau bei gleicher Temperatur. Wir fanden z.B. bei 340°C ein Geschwindigkeitsverhältnis von etwa 300.

#### SUMMARY

The structures of graphite-FeCl<sub>3</sub>-intercalation compounds can be described as partially ordered sequences of graphite and FeCl<sub>3</sub> layers. There is a tendency for fully ordered sequences, the so-called "pure stages": the first stage compound has alternating graphite and FeCl<sub>3</sub> layers, while in the pure *n*-th stage compounds there is a periodic repetition of one FeCl<sub>3</sub> and *n* graphite layers. We characterize the sequences, which are normally disordered, by the following parameters:

(a) Stage number (*S*), defined by the ratio between the number of graphite and FeCl<sub>3</sub> layers. This number can vary continuously and is a function of the FeCl<sub>3</sub> content, Equation (1). In the case of "pure stages", *S* is an integer, *S* = *n*.

(b) Degree of order of the *n*-th stage, *Q<sub>n</sub>* = (*q<sub>n</sub>* - *q<sub>n</sub>*<sup>\*</sup>)/(1 - *q<sub>n</sub>*<sup>\*</sup>), Equation (4), where *q<sub>n</sub>* is the frequency of the repeat unit of the pure *n*-th stage in the investigated compound and *q<sub>n</sub>*<sup>\*</sup> the probability of this repeat unit in a completely random sequence of layers with the same ratio of graphite to FeCl<sub>3</sub> layers, Equation (3). The occurrence of neighbouring FeCl<sub>3</sub> layers without

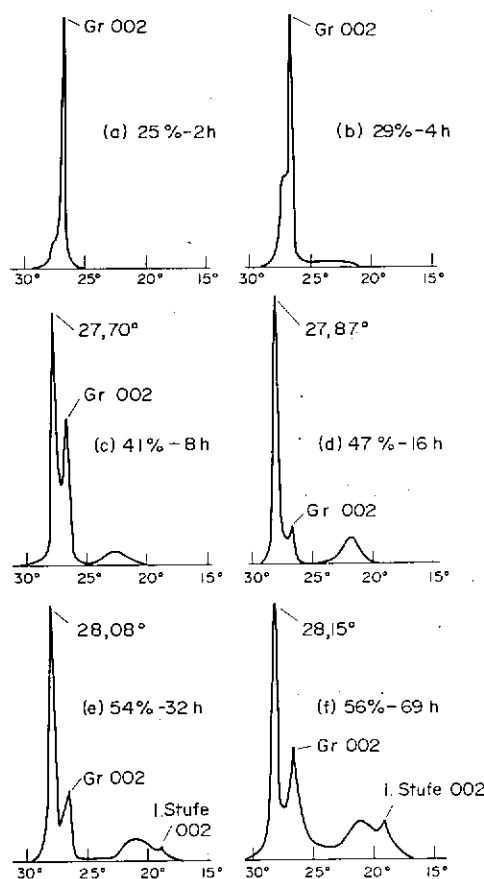


Abb. 10. Graphitanteil und Phasentrennung bei einer Reihe von Graphit-FeCl<sub>3</sub>-Verbindungen. Reaktionstemperatur 285°C.

at least one intermediate graphite layer is excluded. The repeat units are called "*n*-th stage packages" and shown in Fig. 1.

The evaluation procedure of these parameters from the X-ray diffraction data is briefly described. They result from the position and half-width of the diffraction peaks along the 001-axis, e.g. Figs 2, 4, 5. A more detailed description of the procedure can be found in [4] and [5].

In the following sections we present the results of the diffraction analysis for different graphite-FeCl<sub>3</sub> compounds and the influence of the preparation conditions:

1. Pure stages: The reagents are separated by quartz wool in a sealed glass tube and heated at different temperatures [10]. Special temperatures and certain quantities of chlorine, bromine, oxygen or water vapor are necessary to produce pure stages, Table 1. A diffraction diagram of a pure 3rd stage compound is shown in Fig. 2(c).

2. Pure graphite/FeCl<sub>3</sub> system: Preparation of the samples as described above, but with evacuated glass tubes. Two representative examples are discussed. One compound has the FeCl<sub>3</sub> content of a 3rd stage compound, but the degree of order of the 3rd stage only is 0.41, Fig. 2(a) and Table 2. In case of the other compound, containing 55% FeCl<sub>3</sub>, we found  $Q_2 = 0.33$ , Fig. 6 and Table 3. The content of free graphite in these compounds is very low.

3. Degree of order of the 2nd stage compound as a function of temperature and time: The "purer stages" at higher temperatures (Fig. 7) and shorter times (Fig. 8) are explained by the presence of a greater amount of free Cl<sub>2</sub>, according to the dissociation equilibrium of solid FeCl<sub>3</sub>.

4. Inhomogenous samples: The following preparation conditions lead to inhomogenous samples:

(a) Same conditions as for pure stages, but other temperatures, resulting in non-integral numbers for *S*. Mixtures of pure stage compounds are found.

(b) In the pure graphite-FeCl<sub>3</sub> system, we observed a phase separation for samples with FeCl<sub>3</sub> concentrations between those of the 1st and the 2nd stage: there is one phase with the structure of the 1st stage compound, another one with that of pure graphite, and a third one with aperiodic stacking, Fig. 9. In Fig. 10 the development of the phase separation as a function of the FeCl<sub>3</sub> concentration is shown.

(c) The decomposition of a 1st stage compound shows the same phase separation as described in (b).

*Dank*—Wir danken Herrn Professor Dr. A. Knappwost für das fördernde Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft gilt unser Dank für die Unterstützung durch Sachbeihilfen.

#### LITERATUR

1. Rüdorff W. und Schulz H., *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **245**, 121 (1940).
2. Cowley J. M. and Ibers J. A., *Acta Cryst.* **9**, 421 (1956).
3. Metz W., *Dissertation*, Hamburg (1968).
4. Hohlwein D., *Dissertation*, Hamburg (1972).
5. Hohlwein D. und Metz W., *Z. Krist.* **139**, 279 (1974).
6. Jagodzinski H. und Laves F., *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **28**, 456 (1948).
7. Hooley J. G. and Bartlett M., *Carbon* **5**, 417 (1967).
8. Knappwost A. und Grigutsch F. D., *Z. Naturforsch.* **24a**, 601 (1969).
9. Hohlwein D., Grigutsch F. D. und Knappwost A., *Angew. Chem.* **81**, 333 (1969).
10. Metz W. und Hohlwein D., *Carbon* **13**, 87 (1975).

Carbon, 1975

GRA

Abstract—  
beads carb  
their graph  
above 1900  
the appear  
anisotropic  
range.

Non-graphitizing  
under pressure o  
1700° [1, 2]. Optica  
isotropic matrix of  
between grains, the  
be concentrated [3]  
of the anisotropic  
isms of graphitiz  
graphitizing carbo  
reported earlier th  
under such conditi  
panied by graphiti

In the present we  
under pressure wa  
under normal pres  
the graphitization a  
discussed.

The non-graphitiz  
pitches and were he  
size was less than ap  
prepared by pre-he  
nitrogen at temperat  
These four samples  
1300° ~ 1900° for 1  
heat-treatment were  
heat-treatment und  
density and X-ray di  
scanning electron a  
carried out.

3. RE

3.1 Changes in dens  
In Fig. 1, the bulk  
volume and weight