

β,β' -Oxydipropionitril und Hexaäthylenglykol-dimethyläther als stationäre Phasen in der Gaschromatographie

Von Dr. H. KELKER

Analytisches Laboratorium der Farbwerke Hoechst A.-G., Frankfurt/M.-Höchst

β,β' -Oxydipropionitril und Hexaäthylenglykol-dimethyläther sind als stationäre Phasen in der gaschromatographischen Analyse von besonderem Wert, da sie ein gutes Trennvermögen für häufig zu analysierende Stoffgruppen zeigen und auch für die Analyse von wäßrigen Lösungen geeignet sind. Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten dieser beiden Lösungsmittel.

Einleitung

β,β' -Oxydipropionitril (β,β' -Dinitrilo-diäthyläther) löst aromatische Kohlenwasserstoffe im Gegensatz zu nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffen außerordentlich gut¹⁻³). Als Beispiel für diese ungewöhnliche Selektivität sei erwähnt, daß Benzol (Kp 80,4 °C) gegenüber dem um 94 °C höher siedenden n-Decan unter gleichen Versuchsbedingungen die doppelte Retentionszeit hat. β,β' -Oxydipropionitril übertrifft in dieser Hinsicht den zur Trennung aliphatisch-aromatischer Gemische ebenfalls geeigneten Hexaäthylenglykol-dimethyläther.

In der gaschromatographischen Analyse wurde β,β' -Oxydipropionitril von Eggertsen und Groenings⁴) zur Trennung aliphatischer Kohlenwasserstoffe benutzt. H. M. Tenney⁵) führt in einer vergleichenden Zusammenstellung stationärer Phasen u. a. auch einige Retentionszeiten für sauerstoff-haltige Verbindungen an diesem Lösungsmittel auf.

Hexaäthylenglykol-dimethyläther ist dem relativ leicht flüchtigen Tetraäthylenglykol-dimethyläther (Kp 276 °C) wegen seines wesentlich höheren Siedepunktes (Kp_{0,5} 158–160 °C) vorzuziehen. Arbeitstemperaturen bis zu 100 °C sind im Dauerbetrieb zulässig. Auch β,β' -Oxydipropionitril kann kurzfristig bei 100 °C verwendet werden, doch empfiehlt es sich, im Dauerbetrieb 70 °C nicht zu überschreiten. Als Lösungsmittel hat Hexaäthylenglykol-dimethyläther ähnliche Eigenschaften wie der Tetraäthylenglykol-dimethyläther. Gegenüber höhermolekularen Polyglykolen hat er den Vorteil, daß er als reine Substanz mit einheitlichem Molekulargewicht synthetisiert werden kann.

Arbeitsweise

Die mitgeteilten Ergebnisse wurden mit selbstgebauten Apparaturen erhalten und konnten, soweit bisher geprüft, nach Einbau der entsprechenden Säulen mit dem Beckman-Gerät GC 2 bestätigt werden. Bei gegebener Säule und Temperatur wurde die Volumengeschwindigkeit des Trägergases, einer optimalen Trennwirkung entsprechend, auf das Minimum der theoretischen Bodenhöhe für Benzol eingestellt. Als Trägergas verwendeten wir Wasserstoff. Die Bodenhöhe wurde durch Eluierung von 0,02–0,03 ml Benzol bestimmt. Dem Schreiberdiagramm läßt sich die Basislänge der Elutionszone k (Benzol), d. h. die Strecke w_k zwischen den Schnittpunkten der Wendetangenten mit der Nulllinie entnehmen sowie die in gleichen Einheiten gemessene Entfernung x_k zwischen Substanzauflage und Zonenmaximum. Vereinbarungsgemäß gilt⁶):

$$\text{HETP}_k = -\frac{L}{16 \left(\frac{x_k}{w_k} \right)^2} \quad [\text{mm}] \quad (1)$$

HETP = Theoretische Bodenhöhe ("height equivalent to one theoretical plate").

L bedeutet die Länge der Säule in mm.

¹) A. C. Mc. Kinnis, U.S.-Pat. 2441827 [1948].

²) K. W. Saunders, Ind. Engng. Chem. 43, 121 [1951].

³) D. A. Skinner, Ind. Engng. Chem. 47, 222 [1955].

⁴) F. T. Eggertsen u. S. Groenings, Analytic. Chem. 30, 20 [1958].

⁵) H. M. Tenney, Analytic. Chem. 30, 2 [1958].

⁶) Die Vereinbarung wurde 1956 auf dem „Symposium on Vapour Phase Chromatography“ in London getroffen. Siehe auch „Vapour Phase Chromatography“, herausgeg. v. D. H. Desty, London 1957, S. X111; s. auch E. Cremer u. L. Roselius, diese Ztschr. 70, 42 [1958].

Zur Bestimmung der minimalen HETP (der HETP-Wert wird mit steigender Retentionszeit kleiner, doppelte Retentionszeit hat eine um ca. 25 % niedrigere HETP zur Folge) ist zu bemerken, daß dieser Wert nur für die Komponente streng gilt, für die er bestimmt wurde. Er hängt außer von den „äußeren“ Bedingungen auch von der Löslichkeit und den Diffusions-Koeffizienten der Substanz in der Gasphase und in der stationären Phase ab. In der Nähe des HETP-Minimums sind indessen die Unterschiede relativ klein. Auch die Abhängigkeit von der Strömungs-Geschwindigkeit ist in der Nähe des Minimums nur gering.

Die Arbeitstemperatur betrug für β,β' -Oxydipropionitril und für Hexaäthylenglykol-dimethyläther 70,0 °C. Diese Temperatur erwies sich als besonders günstig für die Analyse von Mischungen aus den in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen. Sie stellt den besten Kompromiß zwischen Analysendauer und Auflösungsvermögen dar.

Das Auflösungsvermögen ist eine der HETP äquivalente, ebenfalls stoffspezifische Größe. Man versteht darunter den Quotienten

$$AV_{m,n} = 2 \frac{|x_m - x_n|}{w_m + w_n} \approx \frac{|x_m - x_n|}{w_{m,n}}$$

worin m und n zwei Komponenten mit nahezu gleichen Retentionszeiten bedeuten.

Als Detektor-Einheiten wurden GOW-MAC-Zellen, Typ „Pretzel“, verwendet. (Vergleichsgas getrennt geführt, Heizstromstärke 100–200 mA. Schreiber: Honeywell-Brown 1 mV–1 sec; Philips 2,5 mV; Speedomax (Leeds & Northrup) 10 mV).

Stationäre Phasen und Säulen

a) β,β' -Oxydipropionitril (American Cyanamid Comp.) Fp: –26,3 °C; Kp: 155 °C. Träger: Sterchamol® (Sterchamolverke Dortmund), geschlämmt, Körnung 0,25–0,35 mm. Beladung: 30 Gew.-%. Säule: 4 m Cu-Rohr, Innendurchmesser 6 mm, gefüllt mit 66 g des beladenen Trägers.

Volumengeschwindigkeit der Meßströmung: 9,9 l/h bei 1 atm, 20 °C.

Vordruck: 3,0 atm Gesamtdruck. Druck am Säulenausgang: 1 atm (Außendruck).

HETP_{Benzol}: 2 mm, bzw. für $0,2 < V_{ik}^0 < 4:3 >$ HETP $> 1,5$ mm.

b) Hexaäthylenglykol-dimethyläther (Farbwerke Hoechst A.-G., Werk Gendorf). Fp: –9,2 °C; Kp_{0,5}: 158–160 °C; Dampfdruck bei 100 °C: ca. 10^{-2} mm Hg. Träger: Sterchamol®, Körnung 0,25–0,35 mm, geschlämmt. Beladung: 30 Gew.-%.

Säule: 4 m Cu-Rohr, Innendurchmesser 10 mm, gefüllt mit 161 g des beladenen Trägers.

Volumengeschwindigkeit der Meßströmung: 18 l/h bei 1 atm, 20 °C.

Vordruck: 2,2 atm Gesamtdruck. Druck am Säulenausgang: 1 atm (Außendruck).

HETP_{Benzol}: 1,3 mm, bzw. für $0,2 < V_{ik}^0 < 2:2,5 >$ HETP > 1 mm.

Die zu untersuchenden Substanzen werden mit einer Mikrometerspritze unmittelbar vor der Trennsäule eingespritzt. Jede Probe enthält einen „inneren Standard“, auf den die Retentionszeiten bezogen werden. Bei unvollständiger Mischbarkeit fügt man einen Lösungsvermittler hinzu, z. B. Aceton oder n-Butanol bei wäßrigen Lösungen, die sich mit Benzol nicht mischen. Der Standard dient gleichzeitig zur Bestimmung der Bodenzahl und liefert die Bezugsfläche für quantitative Analysen. Überlagert sich der Standard mit einer Komponente, so wird zur Bestimmung von relativen Retentionszeiten eine andere Substanz benutzt, deren Retentionszeit bereits bekannt ist. Mit Hilfe von Gleichung (3) kann dann auf den Standard umgerechnet werden.

Qualitative Analyse

Die für die qualitative Analyse wesentliche Stoff-Kenngröße ist das relative, effektive Retentionsvolumen V_{ik}^0 . Diese leicht zugängliche und gut reproduzierbare Größe ist definiert als Quotient aus den korrigierten Laufzeiten der i -ten Komponente t_i^0 und der Standardkomponente (z. B. Benzol) t_k^0 . Die Korrektur besteht darin, daß von den gemessenen Laufzeiten t_i , t_k die Laufzeit eines „inerten“ Gases, z. B. Luft (t_L), abgezogen wird:

$$t_i^0 = t_i - t_L; \quad t_k^0 = t_k - t_L \quad (2)$$

Da korrigierte Laufzeit t^0 , korrigiertes Retentionsvolumen V^0 und korrigierte Diagrammabszisse x^0 einander proportional sind, kann man jede der drei Größen zur Bestimmung des relativen, effektiven Retentionsvolumens benutzen. Es gilt:

$$V_{ik}^0 = \frac{V_i^0}{V_k^0} = \frac{t_i^0}{t_k^0} = \frac{x_i - x_L}{x_k - x_L} = \frac{V_i - V_L}{V_k - V_L} \quad (3)$$

Die Messung der genannten Größen bezieht sich dabei stets auf das Maximum der Elutionszone. Die V_{ik}^0 -Werte sind unter den gewählten Bedingungen für die Stoffe charakteristisch und bilden die Grundlage für qualitative Analysen.

Die Tabelle 1 enthält für eine Reihe wichtiger Substanzen V_{ik}^0 -Werte, die unter den oben angegebenen Bedingungen mit β, β' -Oxydipropionitril bzw. Hexaäthylenglykol-dimethyläther erhalten wurden. Versuche über die Reproduzierbarkeit ergaben, daß die V_{ik}^0 -Werte nach mehr als 8-wöchiger, täglicher Verwendung der Säulen noch innerhalb 2% übereinstimmen.

Die Gegenwart von Wasser in beliebiger Konzentration stört die Bestimmung der meisten Komponenten nicht, da es, wie die V_{ik}^0 -Werte zeigen, relativ spät eluiert wird. Komponenten, die mit Wasser gemeinsam erscheinen, können natürlich nicht oder nur ungenau bestimmt werden. In solchen Fällen wählt man zweckmäßig eine stationäre Phase, die zum Unterschied von β, β' -Oxydipropionitril und Hexaäthylenglykol-dimethyläther ein extrem schlechtes Lösungsmittel für Wasser ist, z. B. Siliconöl oder Flexol® 8 N 8 (Union Carbide Corporation)⁷⁾, an denen Wasser sehr früh eluiert wird.

Für den praktischen Gebrauch hat sich folgendes System der Tabellierung bewährt:

Die V_{ik}^0 -Werte werden, nach Stoffgruppen geordnet, in ein Koordinaten-System mit logarithmischer Teilung eingetragen. Man verwendet zweckmäßig das halb-logarithmische Netz mit der Ordinateneinheit 90 mm (Schleicher & Schüll Nr. 373 1/2 A 4). Die Abszissenachse dient zur Kennzeichnung der Stoffgruppen, abszissenparallele Geraden verbinden gleiche V_{ik}^0 -Werte verschiedener Gruppen. Für jede stationäre Phase wird ein gesondertes Blatt angelegt. Zur qualitativen Analyse eines unbekannten Stoffgemisches bestimmt man die V_{ik}^0 -Werte der darin enthaltenen Komponenten an verschiedenen stationären Phasen. Dann sucht man in den Netzblättern die möglichen Zuordnungen auf. Beim systematischen Vergleich der Retentionszeiten lassen sich schnell ausschließende oder bestätigende Urteile fällen, weil jede Substanz durch einen Satz von V_{ik}^0 -Werten an den verschiedenen stationären Phasen charakterisiert ist. Die Anwendung dieses Zuordnungsschemas erspart in vielen Fällen die etwas mühsame Arbeit des Isolierens von Komponenten. Diese wird erst dann erforderlich, wenn neue V_{ik}^0 -Werte auftauchen, die auf bisher noch nicht untersuchte Substanzen schließen lassen.

⁷⁾ Flexol 8 N 8 (Beckman-Säule Nr. 70001) hat die Formel $C_7H_{14}CON(C_2H_4CO_2C_2H_5)_2$.

Substanz	β, β' -Oxydipropionitril $V_{i, \text{Benzol}}^0$	Hexaäthylenglykol-dimethyläther $V_{i, \text{Benzol}}^0$
n-Heptan	0,07 ₅	0,29
n-Octan	0,13	0,62
n-Decan	0,47	—
Cyclohexan	0,11	0,30
Methylcyclohexan	0,14	0,46
Benzol	1,00	1,00
Methylchlorid	0,08 ₆	0,06 ₅
Methylenchlorid	0,64	0,76
Chloroform	0,91	1,6 ₃
Tetrachlorkohlenstoff	0,36	0,70
Äthylchlorid	0,14	0,14
Vinylchlorid	0,07	0,08
1.1-Dichloräthan	0,58	0,68
1.2-Dichloräthan	2,1 ₅	2,0 ₆
1.1-Dichloräthylen	0,16	0,24
1.2-Dichloräthylen (trans)	0,35	0,54
1.2-Dichloräthylen (cis)	0,87	1,2 ₄
1.1.1-Trichloräthan	0,49	0,74
1.1.2-Trichloräthan	5,8	> 4
Trichloräthylen	0,77	1,4 ₃
Perchloräthylen	0,98	1,9 ₃
Äthylenoxyd	0,37	0,16
Propylenoxyd	0,48	0,24
Isobutylenoxyd	0,52	0,31
2.3-Butylenoxyd (cis)	0,78	0,46
2.3-Butylenoxyd (trans)	0,57	0,35
1.2-Butylenoxyd	0,78	0,52
Acetaldehyd	0,43	0,16
Propionaldehyd	0,72	0,34
Isobutyraldehyd	0,78	0,46
n-Butyraldehyd	1,1 ₉	0,69
Acrolein	0,96	0,46
Crotonaldehyd	3,9 ₆	1,8 ₈
Aceton	1,1 ₉	0,41
Methyläthylketon	1,6 ₇	0,79
Diäthylketon	2,4 ₆	1,4 ₆
Methyl-iso-propylketon	1,8 ₉	1,0 ₈
Methyl-n-propylketon	2,4 ₇	1,4 ₆
Formaldehyd-dimethyl-acetal ...	0,40	0,25
Formaldehyd-diäthyl-acetal ...	0,69	0,69
Acetaldehyd-dimethyl-acetal ...	0,59	0,41
Acetaldehyd-diäthyl-acetal ...	0,84	0,97
Propionaldehyd-dimethyl-acetal ...	0,87	0,78
Butyraldehyd-dimethyl-acetal ...	1,3 ₉	1,5 ₆
Amelsensäure-methylester	0,50	0,24
Amelsensäure-äthylester	0,75	0,43
Essigsäure-methylester	0,82	0,43
Essigsäure-äthylester	1,0 ₉	0,73
Essigsäure-isopropylester	1,0 ₈	0,88
Essigsäure-n-propylester	1,7 ₈	1,4 ₇
Essigsäure-n-butylester	3,0 ₆	3,1 ₆
Essigsäure-vinylester	0,97	0,73
Propionsäure-methylester	1,2 ₄	0,82
Acrylsäure-methylester	1,4 ₁	0,96
Isobuttersäure-methylester	—	1,0 ₁
n-Buttersäure-äthylester	2,3 ₃	2,4 ₇
n-Buttersäure-vinylester	2,0 ₈	2,3 ₂
n-Buttersäure-methylester	—	1,5
Methanol	0,91	0,53
Äthanol	1,1 ₃	0,73
Isopropanol	1,0 ₃	0,78
n-Propanol	1,9 ₆	1,6 ₃
n-Butanol	3,4 ₇	3,6 ₉
Isobutanol	2,4 ₄	2,5 ₆
sec. Butanol	1,7 ₉	1,6 ₆
tert. Butanol	0,8 ₉	—
Dimethyläther	0,07	0,03 ₅
Diäthyläther	0,12	0,12
Diisopropyläther	0,12	0,20
Di-n-propyläther	0,24	0,43
Di-n-butyläther	0,71	1,9 ₈
sym. Hexafluordiäthyläther ...	—	0,38
Wasser	2,2	1,5
Schwefelkohlenstoff	0,13	0,23
Dioxan	4,4 ₃	2,0 ₄
Tetrahydrofuran	0,91	0,58
Diacetyl	—	1,3

Tabelle 1

Relative effektive Retentionsvolumina an β, β' -Oxydipropionitril und Hexaäthylenglykol-dimethyläther bei 70 °C

Zur qualitativen Prüfung auf chlor-haltige Substanzen hat sich folgendes sehr einfache Verfahren bewährt: Der aus der Wärmeleitfähigkeitszelle austretende Wasserstoffstrom wird, ähnlich wie beim Scott-Detektor, durch eine 8 cm lange Injektionsnadel aus VA-Stahl geleitet und angezündet. Eine in die Flamme gehaltene Kupferspirale, die zusätzlich von der Sparflamme eines Bunsenbrenners berührt wird, zeigt geringste Mengen Cl-haltiger Substanzen durch Grünfärbung der Flamme an. Für die Zuordnung unbekannter Komponenten ist diese Art der Beilstein-Probe von großem Wert, z. B. wenn in einem Benzin-Gemisch aus 20–30 Komponenten nur die chlorhaltigen Bestandteile bestimmt werden sollen. Diese können dann mit relativ geringem Arbeitsaufwand an Hand der Zuordnungstabellen identifiziert oder auch in einem zweiten Versuch isoliert werden.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die genannten Arbeitsbedingungen nicht für alle Trennprobleme aus dem Kreis der angeführten Substanzen (Tabelle 1) in gleicher Weise

geeignet sind. Zur Bestimmung geringer Konzentrationen relativ hochsiedender Komponenten eignen sich oft kürzere Säulen trotz ihres schlechteren Trenneffektes besser, weil die Retentionszeiten kürzer und die Zonen enger werden. Die gleiche Wirkung läßt sich oft durch Erhöhung der Arbeitstemperatur oder der Strömungsgeschwindigkeit erzielen, natürlich immer auf Kosten der Trennschärfe. Bei extremen Mischungsverhältnissen eng benachbarter Komponenten muß die Säule dagegen verlängert werden.

Für die Herstellung von Hexäthylenglykol-dimethyläther sei Dr. Vester, Farbwerke Hoechst A.-G., Werk Gendorf, gedankt. Für die Hilfe bei den Messungen danke ich H. W. Záhorszky.

Eingegangen am 13. November 1958 [A 925]

Zuschriften

Alkyl-silylnitrate

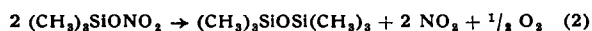
Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Eine Suspension von fein gepulvertem, trockenem Silbernitrat in absolutem Tetrahydrofuran reagiert mit langsam zugegebenem Trimethylchlorsilan bei $\sim 10^\circ\text{C}$ in ganz schwach exothermer Reaktion unter Bildung von Silberchlorid. Eine Aufarbeitung der überstehenden Lösung nach Filtration unter Feuchtigkeitsausschluß liefert gleichzeitig geringe Mengen eines farblosen Destillats vom $K_p \sim 40^\circ\text{C}$. Das nach Gl. 1 entstandene Trimethyl-



silylnitrat (I) entwickelt auch ohne Zutritt von Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur langsam immer mehr braune Stickoxyde, um schließlich ganz zu zerfallen:



Da dieser Zerfall auch bei der Destillation bereits abläuft, liegen die Ausbeuten sehr tief; nur bei raschem Arbeiten gelingt es, I zu isolieren.

Noch instabiler ist ein Dimethyl-silyldinitrat $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NO}_2)_2$ (II) das wir durch analoge Reaktion aus Dimethyl-dichlorsilan als kurzlebige farblose Flüssigkeit darstellten. II zerfällt bereits bei 0°C exotherm zu Stickoxyden und Silicon, was ein Zerspringen geschlossener Gefäße verursachen kann. II war nicht unzersetzt destillierbar.

Eingegangen am 18. Februar 1959 [Z 745]

Orthovanadinsäureester des Trimethylsilanols

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

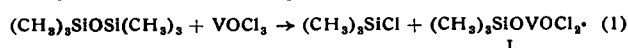
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Wir haben drei Trimethylsilyl-vanadate hergestellt (vgl. Tab. 1).

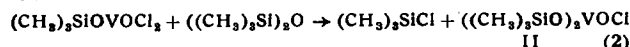
	Mol.-Gew.	Fp	Kp	mm	Farbe	Brech.-Index
VOCl_3	173,32	-77°C	124°C	760	gelb	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOVOCl}_2$ (I)	227,03	-39°C	$35-36^\circ\text{C}$	1,0	gelb	$n_{20}^D = 1,5186$
$((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_2\text{VOCl}$ (II)	280,73	—	53°C	1,1	hellgelb	—
$((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3\text{VO}$ (III)	334,44	-18°C	100°C	9,5	farblos	$n_{18}^D = 1,4578$

Tabelle 1

Vanadinoxychlorid reagiert mit wasserfreiem, siedendem Hexamethyldisiloxan unter Bildung von Trimethylchlorsilan und I.



Wird die Reaktion nach erneutem Zusatz von Siloxan bei 100°C weitergeführt, so ist im Laufe eines Tages auch die Zweitsubstitution nach:



zu ca. 50 % abgelaufen. Das nun nach dem Abziehen von Chlor-silan und Siloxan hinterbleibende Gemisch von I und II ist durch

Destillation nur schwer trennbar, da sich II bereits bei $> 60^\circ\text{C}$ unter Disproportionierung und Abspaltung von Trimethylchlorsilan, Siloxan und VOCl_3 zersetzt und nur schwer rein zu erhalten ist. Es hinterbleibt ein rotbraunes Polymeres. I und II sind gelbe bzw. hellgelbe Flüssigkeiten, die sich schon mit Spuren Luftfeuchtigkeit intensiv rot färben und unter Bildung von Chlorwasserstoff, Siloxan und Polyvanadinsäuren zerfallen.

III bildet sich beim Eintropfen von Trimethylchlorsilan in eine Suspension von Silberorthovanadat in Methylenchlorid oder Benzol bei $8-10^\circ\text{C}$. Der Bodenkörper von Silbervanadat wandelt sich zu fast 90 % in Silberchlorid um.

In langsamer heterogener Reaktion entsteht III aus V_2O_5 und siedendem Hexamethyl-disiloxan nach:



Die Ausbeuten liegen (60 h bei 100°C) unter 10 %.

III ist farblos, färbt sich aber mit Spuren Feuchtigkeit sofort tief rot.

I, II und III lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln. Von Alkoholen werden sie augenblicklich zu Alkoxysilanen und intensiv roten Polyvanadinsäuren zersetzt.

Eingegangen am 18. Februar 1959 [Z 748]

Chlor und Graphit

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB
und Dr. K. KIRMREUTHER*)

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Während Fluor mit Graphit leicht¹⁾ und Brom langsam²⁾ reagiert, was sich auch in der katalytischen Wirkung der Kohle auf Bromierungen äußert³⁾, ist die Darstellung eines Chlorgraphits schwieriger und seine Beständigkeit auf tiefe Temperaturen beschränkt⁴⁾. Dies gilt auch für unsere Versuche, die an eine Bemerkung von Juza⁴⁾ anschließen, wonach die „Bromrestverbindung“ Chlor leichter aufnehme. Wir ließen Chlor auf einen schon durch vorherige Bildung von Bromgraphit⁵⁾ oder von FeCl_3 -Graphit⁶⁾ aufgelockerten Naturgraphit (Kropfmühl) einwirken. Hierzu behandelten wir ihn in Pulverform bei Zimmertemperatur mit Brom-Dampf bzw. erhitzen ihn im Einschlußrohr mit FeCl_3 , beides 12–48 h, und überzeugten uns, daß Bromgraphit bzw. FeCl_3 -Graphit entstanden war. Diese Präparate wurden 4 h bei 450°C im Chlor-Strom erhitzt (Bromgraphit) bzw. im Chlor-Strom auf Temperaturen zwischen 100 und 600°C gebracht (FeCl_3 -Graphit). In beiden Fällen wurde, wie nach⁴⁾ zu erwarten, nur das Graphit-Diagramm erhalten, sowohl in direkten Debye-Seherrer- wie in Rückstrahl-aufnahmen ($\text{FeK}\alpha$, zuweilen $\text{CrK}\alpha$, Kamera-Durchmesser 57,3 mm, 14mA, 90 min). Es bildet sich also kein beständiger Chlor-Graphit. Analytisch konnten allenfalls 4 Gewichtsprozent Chlor (1,4 Atom-%) im Graphit gefunden werden.

Hingegen trat reproduzierbar eine andere interessante Erscheinung auf: Während der ursprüngliche Graphit und auch ein zur Verschärfung der Linien mit Benzol carburierter Graphit ein Gemisch der hexagonalen und der rhomboedrischen Modifikation darstellt, nämlich⁶⁾ (101)rhomb. zwischen (200)hex. und (111)-hex. sowie (102)rhomb. zwischen (111)hex. und (202)hex. aufweist, sind nach der geschilderten Behandlung die rhomboedri-