

Synthesebeispiele:

Trisdimethylaminomethan: Zu einer Aufschämmung von Lithiumdimethylamid, dargestellt aus 15,2 g Lithium, 137 g n-Butylbromid und 180 g Dimethylamin nach [4,5], in 600 ml wasserfreiem Äther gibt man bei -20°C 68 g Tetramethyl-formamidinium-chlorid. Anschließend leitet man durch die Apparatur Stickstoff und röhrt 15 Std. bei Raumtemperatur. Nach Abdestillieren des Äthers wird im Vakuum (Wasserstrahlpumpe) das Trisdimethylaminomethan abdestilliert. Rohausbeute: 51,0 g, $\text{Kp} = 40-43^{\circ}\text{C}/12$ Torr. Nach Destillation über eine Einstichkolonne: Reinausbeute 46,0 g (63 %), $\text{Kp} = 42-43^{\circ}\text{C}/12$ Torr.

α -Cyan- β -dimethylaminoacrylsäure-methylester: Zu 2,48 g Cyanessigsäuremethylester in 50 ml wasserfreiem Äther läßt man bei Raumtemperatur unter Röhren und Feuchtigkeitsausschluß 3,63 g Trisdimethylaminomethan in 50 ml wasserfreiem Äther zutropfen, erhitzt 15 min unter Rückfluß und saugt ab. Rohausbeute: 3,8 g, $\text{Fp} = 97-100^{\circ}\text{C}$, nach Umkristallisieren aus 30 ml Aceton/Petroläther (1:1) Reinausbeute: 3,2 g (83 %), $\text{Fp} = 101-102^{\circ}\text{C}$.

N,N-Dimethyl-N'-p-nitrophenylformamidin: Aus 3,45 g p-Nitroanilin in 50 ml wasserfreiem Äther und 3,63 g Trisdimethylaminomethan in 50 ml wasserfreiem Äther wie vorstehend beschrieben. Nach dem Erhitzen wird jedoch der Äther am Rotationsverdampfer abdestilliert, und die gelbgrünen Kristalle (4,8 g, $\text{Fp} = 70-78^{\circ}\text{C}$) werden aus 40 ml wasserfreiem Äthanol umkristallisiert. Ausbeute: 4,2 g (87 %), $\text{Fp} = 82-83^{\circ}\text{C}$.

Eingegangen am 25. Oktober 1965 [Z 95]

- [1] Z. Arnold, Coll. czechoslov. chem. Commun. 24, 760 (1959).
- [2] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön u. G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961).
- [3] H. Bredereck, F. Effenberger u. A. Hofmann, Chem. Ber. 97, 61 (1964).
- [4] C. Weygand u. G. Hilgetag: Organisch-chemische Experimentierkunst, Barth-Verlag, Leipzig 1964, S. 745.
- [5] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme-Verlag, Stuttgart 1958, Bd. 2/3, S. 184.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Kohlenstoff

Die 7. Carbon Conference, die vom 21. bis 25. Juni 1965 im Case Institute of Technology in Cleveland, Ohio, vom American Carbon Committee veranstaltet wurde, befaßte sich mit der Chemie, der Physik und der Technologie des elementaren Kohlenstoffs. Es gab 200 Vorträge, von den ca. 350 Teilnehmern war etwa ein Fünftel aus dem Ausland gekommen.

Genaue Bestimmungen der Parameter der Energiebänder des Graphits wurden von G. F. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus und J. G. Mavroides (Lexington, Mass., USA) durch Messung der Magnetoreflexion und des deHaas-vanAlphen-Effekts durchgeführt [1]. Die Autoren wiesen auf die bedeutende Rolle von Spin-Bahn-Wechselwirkungen in der Nähe des Fermi-Niveaus hin, durch die eine Lücke von 0,01 eV zwischen den Bändern bewirkt wird.

S. Sato, T. Oku und T. Honda (Tokio) stellten aus polykristallinem Graphit und glasigem Kohlenstoff, einer besonders gasdichten und ungeordneten mikrokristallinen Form, die auch bei 3000°C nicht graphitiert, Thermoelemente für sehr hohe Temperaturen ($> 2000^{\circ}\text{C}$) her.

G. Montet (Argonne, Ill., USA) bestrahlte Graphit-Einkristalle mit schnellen Elektronen und stellte die Zahl der erzeugten Fehlstellen mit Hilfe einer Ätztechnik fest. Eine Elektronenstrahl-Energie von mindestens 150 keV ist nötig, um Kohlenstoffatome aus dem Netzwerk der Schichten herauszuschlagen. Die dabei auf die C-Atome übertragene Verlagerungsenergie [**] wurde zu ca. 30 eV ermittelt. C. A. Coulson (Oxford, Großbritannien) stellte fest, daß in der Nähe eines C-Atoms auf Zwischenschichtplätzen die C-Atome einer Schicht maximal um ca. 0,6 Å verschoben sein können. Die Energie pro Zwischenschichtatom wurde zu 2,32 eV berechnet, die Wanderungsenergie beträgt 0,12 eV. Massenspektrometrische Messungen von P. D. Zavitsanos (Philadelphia, Penn., USA) ergaben, daß Kohlenstoff-Dampf im Gleichgewicht mit polykristallinem Graphit C₃- und C₁-Moleküle neben relativ wenigen C₂-Molekülen enthält. Pyrolytisch niedergeschlagener Graphit verdampft vorwiegend

[*] Eine Beschreibung des Bändermodells und seiner Parameter für den Graphit findet sich bei J. W. McClure, Physic. Rev. 108, 612 (1957).

[**] Die Verlagerungsenergie, in der Größenordnung 25 eV, ist die Energie, die mindestens übertragen werden muß, damit ein stoßendes Teilchen ein Gitteratom von seinem Platz entfernen kann.

in Richtung der Kohlenstoff-Schichten und liefert relativ viel C₂ und C₁ neben wenig C₃. Beim raschen Erhitzen mit Laserstrahlen (keine Gleichgewichtseinstellung) enthält der Dampf kein C₃. Die Verdampfungskoeffizienten [***] betragen für C₁ 0,23, für C₂ 0,34 bis 0,46 und für C₃ 0,023 bis 0,046. Der Aktivitätskoeffizient für im Graphitgitter gelöstes Bor wurde zu ca. 0,3 bestimmt.

Die Elektronenspinresonanz-Spektren von Verkohlungsprodukten, die über 500°C erhitzt wurden, werden durch Sauerstoff beeinflußt. S. Mrozowski (Buffalo, N.Y., USA) fand, daß die Resonanzlinie durch O₂ nicht verbreitert wird, wenn die Verkohlungsprodukte mit Alkalimetallen (Li bis Cs) bedampft wurden.

F. A. Heckman und J. S. Clarke (Cambridge, Mass., USA) und W. Fritz (Karlsruhe) wiesen auf die Wichtigkeit hin, bei der Bestimmung der Kristallitdimensionen die durch die geringe Absorption des Kohlenstoffs bewirkte Verbreiterung der Röntgenreflexe in den Zählrohr-Goniometerkurven zu berücksichtigen. – Aus der Verbreiterung der Röntgenreflexe mit steigenden Indices bestimmten C. Schiller, J. Mering und M. Oberlin (Paris, Frankreich) die Variationsbreite δ der Gitterdimensionen bei Koksen und Graphiten. Nur bei graphitierbaren Kohlenstoffen besteht eine eindeutige Funktion zwischen den Werten für δ in a- und in c-Richtung. Mit der Abnahme von δ_c nimmt die diamagnetische Suszeptibilität zu, bis der Grenzwert bei sehr kleinem δ_c erreicht wird. In vollständig kristallisiertem Graphit ist $\delta_c = 0$.

Während der Graphitierung durchläuft das gemittelte Quadrat $\overline{\delta_c^2}$ zuerst ein Minimum, dann ein Maximum und wird schließlich null. Der Wärmeausdehnungskoeffizient ändert sich entgegengesetzt zu $\overline{\delta_c^2}$.

Die Graphitierung von Koksen, pyrolytischem Kohlenstoff und Acetylen-Ruß verläuft nach A. Pacault und A. Marchand (Bordeaux, Frankreich) in mehreren, einander überlagernden Schritten. Bei Acetylen-Ruß vollzieht sich die Graphitierung so langsam, daß sich die Kinetik der einzelnen Schritte verfolgen läßt; gemessen wurden Paramagnetismus,

[***] Der Verdampfungskoeffizient α von Festkörpern bedeutet bei dynamischen Dampfdruckmessungen ein Maß für die relative Verdampfungsgeschwindigkeit oder den Oberflächenanteil, der an der Verdampfung teilhaben kann. Vgl. z. B. H. Cordes u. H. Cammenga, Z. physik. Chem. N.F. 45, 186 (1965).

Diamagnetismus und Hall-Effekt. In der ersten Stufe entstehen viele lokalisierte ungepaarte Elektronen (Radikale), die rasch in frei bewegliche Elektronen übergehen. Im zweiten Schritt wachsen „aromatische“ Schichten zu Kristalliten mit relativ großem Schichtabstand, geringer Wechselwirkung der Schichten und starkem Diamagnetismus. An Gitterdefekten werden ungepaarte Elektronen festgehalten. In der letzten Stufe entsteht regelmäßig dreidimensional geordneter Graphit; die diamagnetische Suszeptibilität nimmt etwas ab; Valenz- und Leitfähigkeitsband überlappen. Bereits in den ersten Minuten oder gar Sekunden der Graphitierung treten wesentliche Veränderungen ein. — *D. B. Fischbach* (Pasadena, Calif., USA) untersuchte röntgenographisch die Kinetik der Graphitierung von pyrolytischem Kohlenstoff bei 2400 bis 3000 °C. In diesem Temperaturbereich folgen zahlreiche Reaktionen 1. Ordnung aufeinander: zuerst tritt eine Parallelorientierung der Kohlenstoff-Schichten ein, bei der der Schichtabstand rasch abnimmt, der Durchmesser sich aber nicht ändert; in der zweiten Stufe wachsen die Schichten in Schichtrichtung stark an, bei gleichzeitig geringerer Kontraktion des Schichtabstandes und stärkerer Ausprägung der Textur. Die Aktivierungsenergie beträgt für beide Prozesse ca. 270 kcal/Mol. Auch bei Petrokoksen und Steinkohle-Koksen wurde eine Aktivierungsenergie von 260 kcal/Mol für die Graphitierung ermittelt. *E. S. Bale* (London, Großbritannien) sowie *A. Pacault* und *A. Marchand* (Bordeaux, Frankreich) stellten fest, daß die Graphitierung von Koksen und Rußen im allgemeinen sehr rasch erfolgt; schon nach fünf Minuten sind die jeweiligen Endwerte der Kristallitdicke L_c erreicht.

Bei graphitierbaren Kohlenstoffen, die bei ca. 700 °C gewonnen wurden, bemerkten *J. J. Kipling* und *P. V. Shooter* (Hull, Großbritannien) im Polarisationsmikroskop optische Anisotropie, während nicht-graphitierbare Kohlenstoffe isotrop sind. Strömungslinien bei den graphitierbaren Kohlenstoffen weisen darauf hin, daß als erster Schritt bei ca. 425 bis 550 °C ein Schmelzen und Parallel-Orientieren aromatischer Bestandteile erfolgt.

Viele Kohlenstoffe, auch solche, die bei 3000 °C normalerweise nicht oder nur unvollständig graphitieren, z. B. Ruß, bilden nach *H. Honda* (Tokio, Japan) gut kristallisierten Graphit, wenn elektrische Funken durch die gepreßte Probe schlagen. Im Elektronenmikroskop erkennt man Flocken, die denen eines feinteiligen Naturgraphits sehr ähnlich sehen. Der Graphitierungsgrad — aus Kristallitgröße und Schichtabstand ermittelt — wird dabei um so besser, je niedriger die Temperatur der Vorbehandlung des Kohlenstoffs war.

W. T. Eeles, *M. S. Stagg* und *J. A. Turnbull* (Berkeley, Großbritannien) stellten Graphit-Einkristalle mit ca. 1 % Borgehalt durch Abkühlen einer Schmelze von Bor und Reaktorgraphit oder durch Dotieren von neutronenbestrahlten Graphitkristallen her. Ihre Gitterkonstanten sind zunächst größer als bei reinem Graphit. Beim Tempern nehmen a- und c-Achse ab; bei 1400 °C wird die c-Achse kleiner als bei reinem Graphit, oberhalb 2000 °C beginnt sie sich wieder auszudehnen und erreicht bei 2500 °C den Idealwert. Im Elektronenmikroskop lassen sich nach Erhitzen auf 1800 °C deutlich Anhäufungen von Fehlstellen erkennen.

Interessante Wachstumsspiralen von 5 bis 40 μ Durchmesser wurden von *E. Fitzer* und *H. Schlesinger* (Karlsruhe) in Pyrographit beobachtet, der bei 1400 bis 1700 °C aus Methan abgeschieden wurde.

Graphit wird von CO_2 schon bei 300 bis 350 °C oxydiert, wenn UV-Licht oder β -Strahlung mit mehr als 3 eV Energie aus CO_2 atomaren O freisetzen. *I. M. Dawson* und *F. S. Feates* (Harwell, Großbritannien) beobachteten dabei feste Reaktionsprodukte, die aus der Gasphase besonders an Gitterdefekten abgeschieden werden und die sich im Elektronenmikroskop erkennen lassen. Die Oxydation des Graphits durch photolytisch gespaltenes CO_2 wird durch Radikale, z. B. Methylen aus Diazomethan, vollständig verhindert. *P. G. Palmer* (Richland, Wash., USA) berichtete, daß die Luftoxydation von Graphit durch geringe Zusätze von CF_2Cl_2

oder CF_3Cl stark verlangsamt wird. Die Bildung von Ätzgruben in den Basisflächen ging stark zurück, die spezifische Oberfläche stieg jedoch stärker an als bei Oxydation in reiner Luft.

F. M. Lang (Saclay, Frankreich) fand, daß bei der Oxydation von Reaktorgraphit mit völlig trockenem O_2 in den Basisflächen sechseckige Ätzgruben entstehen, in Gegenwart geringer Mengen Wassers die Begrenzung jedoch unregelmäßig wird. Innerhalb der Graphit-Teilchen entstehen Poren, die bei feuchtem O_2 einen größeren Radius haben als bei trockenem O_2 . Ein Teil des Wasserdampfes wird dabei chemisorbiert, d. h. in Form funktioneller Gruppen gebunden.

Bei der Oxydation von Rußen mit Sauerstoff, Ozon oder Salpetersäure nimmt der äußere Durchmesser der Teilchen nur wenig ab. *J.-B. Donnet* (Mulhouse, Frankreich) sowie *A. I. Medalia* (Cambridge, Mass., USA) beobachteten in Bestätigung einer früheren Arbeit von *U. Hofmann*, daß manche Teilchen nicht oxydiert werden, während andere von innen her ausgehöhlten werden. In der resistenten äußeren Hülle haben nach *J.-B. Donnet* die Kristallite einen kleineren Schichtabstand und eine größere Dichte als im Kern der Teilchen.

J. M. Thomas und *C. Roscoe* (Bangor, North Wales, Großbritannien) erzeugten Oxydations-Ätzgruben an mit Bor kontaminierten Graphit-Einkristallen. Mikroskopisch zeigte sich, daß im Graphit Versetzungen vorkommen, die nicht parallel zur Basisfläche liegen, sondern auf Strukturfehlern im Sechseck-Wabennetz der Kohlenstoff-Schichten beruhen. *J. M. Thomas* sowie *P. L. Walker* (University Park, Penn., USA) filmten das Oxydationsverhalten von Graphit-Einkristallen mit Hilfe eines Heiztisch-Mikroskops. Man konnte die Entstehung und das Wachstum der sechseckigen Ätzgruben gut beobachten. Die Oxydation erfolgt in $[10\bar{1}0]$ -Richtung am schnellsten, so daß eine Begrenzung parallel zu $[11\bar{2}0]$ entsteht. Die Oxydation wird durch Katalysatoren, z. B. kleine Ag-, Mo-, Mn-, Fe-, Co-, Mo- oder Ti-Partikel stark beschleunigt. Es entstehen die früher von *G. Hennig* beschriebenen Ätzkanäle in der Oberfläche, deren Richtung durch die kristallographischen a-Achsen festgelegt ist; Fehlstellen sind Ausgangspunkte der Ätzgruben. Man konnte sehr gut das „Abwickeln“ einer Schraubenversetzung beobachten.

P. L. Walker (University Park, Penn., USA) schloß aus kinetischen Messungen der Reaktion von Graphit mit CO_2 zwischen 900 und 1100 °C, daß als Zwischenprodukt ein labiles Oberflächenoxyd entsteht. Diese Reaktion erster Ordnung wird durch CO und besonders stark durch H_2 oder CH_4 inhibiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch H_2 mit einem Druck von $5 \cdot 10^{-4}$ Torr um mehr als eine Größenordnung herabgesetzt; dabei wird Wasserstoff an der Oberfläche gebunden. Die Oxydation mit markiertem Sauerstoff ($^{18}\text{O}_2$) bei niedrigem Druck ergab, daß sowohl CO als auch CO_2 als unmittelbare Reaktionsprodukte entstehen. Die beiden Sauerstoffatome des CO_2 stammen großenteils nicht aus dem gleichen O_2 -Molekül. Zwischen gasförmigem und chemisorbiertem CO_2 besteht ein Gleichgewicht. — Ein Teil der Oberflächenoxyde, die bei der Oxydation von Aktivkohle entstehen, liefert bei der thermischen Zersetzung CO_2 . Dieser „Oberflächenkomplex“ (wahrscheinlich Carboxylgruppen) ist nach *B. R. Puri* (Chandigarh, Indien) verantwortlich für die Ionenaustrauscher-Eigenschaften, die Adsorption von Wasser oder Alkoholen und die Benetzbarkeit usw. Bei der thermischen Zersetzung entstehen ungesättigte Stellen, die stöchiometrisch für je zwei abgegebene CO_2 -Moleküle ein Molekül Br_2 oder O_2 zu binden vermögen. — *A. Charlier* und *P. Taglang* (Mulhouse, Frankreich) beobachteten nach der Oxydation von Ruß mit HNO_3 oder Ozon eine zusätzliche scharfe Bande im relativ breiten Elektronenspin-Resonanzsignal des Rußes, die an das Vorhandensein von chemisch gebundenem Sauerstoff gekoppelt ist, aber durch chemische Umsetzungen an der Oberfläche nicht beeinflußt wird. — *H. P. Boehm* und *R. Sappok* (Heidelberg) untersuchten Oberflächenoxyde am Diamanten [1].

[1] Vgl. Angew. Chem. 77, 722 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 698 (1965).

P. L. Walker (University Park, Penn., USA) konnte den im Anthrazit gebundenen Wasserstoff durch Behandlung mit Chlor bei 200 bis 900 °C unter HCl-Entwicklung substituieren. Die elektrische Leitfähigkeit steigt dabei stärker als beim Erhitzen auf die gleiche Temperatur unter Inertgas. Bei Rußen konnten *D. Rivin* und *J. Aron* (Cambridge, Mass., USA) einen Teil des am Rande der Kohlenstoffschichten gebundenen Wasserstoffs schon bei 0 bis 100 °C durch Halogen ersetzen. Als erster Schritt wurde ein Elektronenübergang aus der Kohlenstoffschicht zum physikalisch adsorbierten Halogenmolekül angenommen. Ein Teil der gebundenen Halogenatome ließ sich durch andere funktionelle Gruppen ersetzen, z. B. durch Behandeln mit Alkoholen, Aminen, Wasser oder Alkalihydroxyden. *V. R. Deitz* (Washington, D.C., USA) führte Messungen der physikalischen Adsorption von CO₂ bei 0 °C an den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs (z. B. Naturgraphit, Pyrographit, graphitiertem Ruß, Aktivkohlen) aus und fand, daß schon bei niedrigen Drucken eine starke Adsorption an den Rändern der Kohlenstoffschichten eintritt, der bei höheren Drucken die relativ lockere Adsorption an den Basisflächen überlagert wird.

Für unterhalb 700 °C hergestellte Kohlenstoffproben wurde von *J. J. Kipling* (Hull, Großbritannien) aus der mit Helium gemessenen Volumenverdrängung bei 300 °C eine kleinere Dichte bestimmt als bei 20 °C, während nichtporöse Graphite, die bei 2700 bis 3000 °C erhalten wurden, identische Werte lieferten. Bei zahlreichen Kohlenstoffproben, die in einem mittleren Temperaturbereich gewonnen wurden, ist hingegen die mit Helium bestimmte Dichte bei 300 °C größer als bei 0 °C. Das ist auf extrem enge Poren zurückzuführen, die erst bei hinreichender Wärmeschwingung der Kohlenstoffatome die Gasmoleküle durchtreten lassen. — *T. G. Lamond*, *J. E. Metcalfe* und *P. L. Walker* (University Park, Penn., USA) fanden Molekülsieb-Eigenschaften an Kohlenstoffproben, die durch thermische Zersetzung von Saran [*] oder Polyvinylidenchlorid bei 1000 bis 1500 °C erhalten wurden. Das Adsorptionsverhalten gegenüber Molekülen mit verschiedener Gestalt (Isobutan, Neopentan, Benzol und Cyclohexan) deutet auf schlitzförmige Poren mit 4,5 bis 5,7 Å Weite hin, die Höhlungen von mindestens 12 Å Durchmesser miteinander verbinden.

Durch Spaltung größerer Graphitkristalle parallel zur Basis stellte *G. Hennig* (Argonne, Ill., USA) extrem dünne Graphit-Einkristalle her, aus denen Einlagerungsverbindungen dargestellt wurden. Ihre IR-Absorptionsspektren ließen sich zwischen 0,2 und 25 μ direkt messen. Alle Einlagerungsverbindungen zeigen ein Durchlässigkeitssfenster mit relativ kleinen Absorptionskoeffizienten und einer Halbwertsbreite von ca. 0,2 μ. Die Wellenzahl des Durchlässigkeitsmaximums ist proportional der Quadratwurzel aus der Zahl der Ladungsträger in den Kohlenstoffschichten. Untersucht wurden die Einlagerungsverbindungen mit K, Rb, Cs, AlCl₃, FeCl₃ sowie Graphithydrogensulfat.

W. Ostertag und *W. E. Craven* (Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA) stellten neue Graphit-Einlagerungsverbindungen mit Tb, Er und Yb her, die auf 18 bis 24 C-Atome ein Atom eines Seltenen Erdmetalls, ca. zwei bis drei Moleküle NH₃ und etwa 0,5 Atome J enthalten.

D. E. Nixon, *G. S. Parry* und *A. R. Ubbelohde* (London, Großbritannien) bestimmten die Kristallstrukturen der Graphitnitrat-Einkristalle, bei denen sich Anionen- und Säureschichten jeweils zwischen jeder ersten (1. Stufe), jeder zweiten (2. Stufe), jeder dritten, usw. Kohlenstoffschicht befinden.

[*] Mischpolymerisat aus 1,1-Dichloräthylen und Vinylchlorid.

Im Graphit ist die Schichtfolge ABABAB..., d. h. aufeinanderfolgende Schichten sind jeweils um + 1/3 oder -1/3 der a-Achse gegeneinander verschoben. Bei der 1. Stufe des Graphitnitrats ist die Anordnung der Kohlenstoffschichten A/A/A/A..., d. h. Sechseckmitte befindet sich über Sechseckmitte, wie auch früher von *W. Rüdorff* festgestellt wurde. Bei den höheren Stufen ist die Anordnung: A/AB/BC/CA/A... (2. Stufe), A/ABA/ACA/A... (3. Stufe) und A/ABAB/BCBC/CACA/A... (4. Stufe). Bei der Oxydation werden alle Stufen der Reihe nach durchlaufen. Beim Übergang von der 4. zur 3. Stufe beispielsweise werden zusätzliche Anionen- und Säureschichten eingelagert; dabei müssen einzelne Zwischenschichten wieder geleert werden, wobei die alte Schichtfolge wieder entsteht. Eine Veränderung der gegenseitigen Lage zweier Kohlenstoffschichten tritt nur ein, wenn eine Anionenschicht ein- oder ausgelagert wird. Die Struktur der Graphitnitrate wird offenbar nicht durch kinetische Effekte, sondern durch die Energie der Elektronenbänder bestimmt.

J. G. Hooley, *W. P. Garby* und *J. Valentin* (Vancouver, Canada) beobachteten, daß bei Scheiben aus Pyrographit die Einlagerung von Br₂ an den Stirnflächen beginnt und stufenweise zur Mitte fortschreitet. Das Brom diffundiert ausschließlich parallel zu den Basisflächen und vermag die Stirnflächen der Scheiben aus gut graphitiertem Pyrographit nicht zu durchdringen. Vermutlich wird die Quellung anfangs in der mittleren Schicht der Scheibe dadurch erschwert, daß bei dem Eindringen des Broms der Abstand der Schichten vom Rande her aufgeweitet wird und eine Verbiegung der Schichten nur in der Nähe der Stirnflächen möglich ist. — Die Substitution von Kohlenstoff durch Bor im Graphit führt zu einer beträchtlichen Herabsetzung des Fermi-Niveaus. *R. Gremion*, *J. Maire*, *F. Tombrel* und *J. Mering* (Paris, Frankreich) beobachteten daher eine starke Behinderung der Einlagerung von Brom in B-dotierten Pyrographit.

F. J. Salzano und *S. Aronson* (Brookhaven, N.Y., USA) verfolgten die Kinetik der thermischen Zersetzung der Graphit-Einlagerungsverbindung C₈Cs und fanden eine deutliche Unstetigkeit bei der Zusammensetzung C₁₀Cs. Die Bildungswärme für C₈Cs beträgt 33,8 kcal/Mol. Beim Übergang von einer Stufe zur nächsten Stufe, von C₇₂Cs → C₆₀Cs bis C₂₄Cs → C₁₀Cs, nimmt ΔH laufend ab und steigt in der Stufe C₁₀Cs → C₈Cs stark an. Die Bildungsentropie beträgt für die 1. Stufe des Cäsiumgraphits 40 cl, für alle anderen Stufen 16–19 cl. Eine Energie von 1,4 kcal/g-Atom Kohlenstoff wird für die Trennung der Graphitschichten benötigt.

Schwefelgehalte im Petrolkoks führen beim raschen Aufheizen während der Graphitierung zum „Blähen“ oder „Puffen“ und zur Zerstörung von Formkörpern. *H. F. Volk* und *M. Janes* (Parma, Ohio, USA) fanden eine Analogie zwischen dem Verhalten von S-haltigem Petrolkoks und Petrolkoks, der geringe Reste Br₂ zwischen den Schichten enthält. Durch Zutritt von Fe oder Ca wird technisch die Zerstörung der Formkörper vermieden. Bei 1200 bis 1500 °C bildet sich eine kohlenstoffhaltige Verbindung, die Fe oder Ca und S in gleichen Atomverhältnissen enthält. Die entsprechenden Br-Verbindungen enthalten zwei Br-Atome an Stelle von einem S-Atom. Überschüssiges Fe oder Ca lassen sich aus dem Kohlenstoff leicht herauslösen, während die ternären Verbindungen FeSC_x bzw. CaSC_x völlig unlöslich sind. Der Hall-Koeffizient deutet darauf hin, daß das Fe in diesen Verbindungen nicht in Ionen vorliegt. Der Minimalbedarf an Fe oder Ca zur Verhinderung des Puffens hängt außer vom S-Gehalt auch von der Kristallit-Struktur des Kokses ab. [VB 957]