

sehr wirksam gelöscht wird. Einer der beiden Löschprozesse verläuft ohne Ly_α -Emission. Dieses Ergebnis ist für alle Messungen von Produktionsraten metastabiler H-Atome von großer Bedeutung, bei denen diese Größe aus dem Quenchen im elektrischen Feld bestimmt wird und in denen die freien Weglängen kleiner oder gleich den Gefäßdimensionen sind. Die Erzeugung metastabiler H-Atome durch die spezifische Anregung bestimmter H_2 -Zustände zeigt einen höchst interessanten Weg auf, photochemische Experimente mit langlebigen H-Atomen

definierter Energie durchzuführen. Die Untersuchung der Stoßdeaktivierung mit Heliumatomen als Stoßpartnern sollte darüber hinaus einen Einblick in das Problem der Rotationsanregung des H_2 -Moleküls geben, da das He-Atom keine innere Energie aus dem Stoßprozeß aufnehmen kann. Versuche dieser Art sind in Vorbereitung.

Wir danken Herrn B. SCHMITZ und Herrn W. WEBER, die durch ihre Mithilfe zu den Ergebnissen beigetragen haben. Ferner danken wir dem IIM in Bonn für die Bereitstellung von Rechenzeit an der Rechenanlage IBM 7090.

Das lichtelektrische Verhalten des Kaliums im festen und flüssigen Zustand

OTTO LAPP* und KURT NEUMANN

Institut für Physikalische Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen

(Z. Naturforsch. 24 a, 596—601 [1969]; eingegangen am 27. Dezember 1968)

Massive potassium-layers are deposited by evaporation in ultrahigh vacuum upon a glass-substrate. The photoelectric sensitivity of these very pure layers, which are polycrystalline, liquid or monocrystalline (solidified from melt), is measured in the spectral range from 380 nm to the threshold wavelength. From this the work function is determined by the Fowler-theory. The adaptation of the experimental points to the theoretical Fowler-curve succeed also in the short wave region of the spectrum, if the photoelectric sensitivity is referred to the light energy absorbed within the exit depths of photoelectrons. The Fowler equation is also available to the liquid phase. At the phase-change liquid-solid and solid (solidified)-liquid, respectively, no measurable alteration of the work function amounting to 2.30 ± 0.02 eV occurs. A significantly higher work function of 2.39 ± 0.01 eV, however, is obtained on polycrystalline potassium-layers, consisting of (110)-planes. The quantum yields and the quantity constant of about $2.3 \cdot 10^{-11}$ electrons/(photon degree²) calculated from the Fowler-equation do not show any discontinuity at the melting point. Within the measuring accuracy they are also independent of the crystalline constitution of the potassium.

Während der äußere photoelektrische Effekt der Metalle, besonders der Alkalimetalle, im festen Zustand in zahlreichen Experimenten untersucht wurde (zusammenfassende Darstellung^{1,2,3}), ist über das lichtelektrische Verhalten reiner geschmolzener Metalle nur wenig bekannt. Bisher wurden die Elektronen-Austrittspotentiale lediglich von Zinn⁴, Quecksilber^{5,6,7}, Wismut⁸ und Indium⁹ beiderseits des Schmelzpunktes lichtelektrisch bestimmt. DEMBER¹⁰ hat zwar die Photoemission von Natrium und Kalium in fester und flüssiger Phase mit spektral unzerlegtem Licht gemessen, aber nicht die Austrittsarbeit.

* Zugleich Dissertation von O. LAPP, Justus Liebig-Universität Gießen (D26).

¹ H. SIMON u. R. SUHRMANN, Der lichtelektrische Effekt und seine Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958.

² P. GÖRLICH, Photoeffekte I, Akademische Verlagsgesellschaft Geest u. Portig K.-G., Leipzig 1962.

³ L. N. DOBREZOW, Elektronen- und Ionenemission, VEB Verlag Technik, Berlin 1954.

Wir haben unter Ultrahochvakuumbedingungen die spektrale Empfindlichkeit von sehr reinem Kalium bei verschiedenen Temperaturen zu beiden Seiten des Schmelzpunktes gemessen und daraus nach der Gleichung von FOWLER¹¹ die Elektronenaustrittspotentiale am absoluten Nullpunkt bestimmt.

Meßanordnung

Die benutzte Photozelle aus dem Hartglas Duran 50 ist in Abb. 1 dargestellt. Der Kathodenträger K konnte über S_1 und S_2 mit einem Umlaufthermostaten verbunden werden, die Temperatur wurde auf der Unterseite mit einem Thermoelement Th gemessen. Um eine möglichst bis zum

⁴ A. GOETZ, Z. Phys. **53**, 494 [1929].

⁵ C. B. KAZDA, Phys. Rev. **26**, 643 [1925].

⁶ W. B. HALES, Phys. Rev. **32**, 950 [1928].

⁷ D. ROLLER, W. H. JORDAN u. C. S. WOODWARD, Phys. Rev. **38**, 396 [1931].

⁸ H. KURZKE u. J. ROTTGARDT, Z. Phys. **109**, 341 [1938].

⁹ P. JEAN, C. R. Acad. Sci. Paris **260**, 2465 [1965].

¹⁰ H. DEMBER, Ann. Phys. **23**, 957 [1907].

¹¹ R. H. FOWLER, Phys. Rev. **38**, 45 [1931].



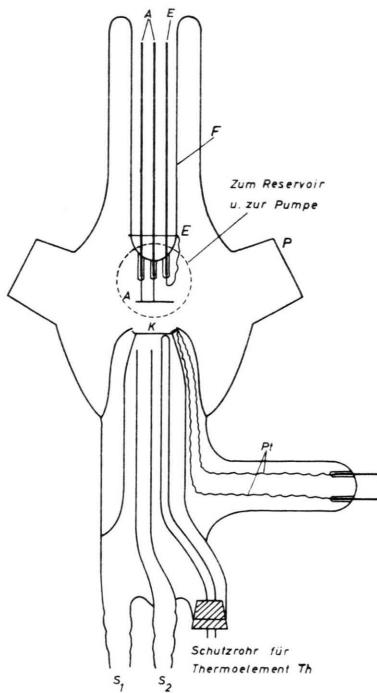


Abb. 1. Photozelle.

Rand des Kathodentellers ebene Flüssigkeitsoberfläche zu erhalten war dieser um etwa 30° , den Randwinkel des Kaliums gegen Glas, nach außen geneigt. Als elektrische Zuleitung zu der später aufzudampfenden Kaliumschicht diente eine in den Kathodenteller ragende und auf dessen Boden federnd aufliegende Platindrahtschleife Pt. Der 0,1 mm dünne Draht konnte auf seiner gesamten Länge ausgeglüht und entgast werden. Die Anode A aus einem 0,3 mm starken Platindraht war zu einer ebenen Spirale geformt und konnte ebenfalls ausgeglüht werden. Der geerdete, um den Anodenfuß F gelegte Drahtring E soll störende Kriechströme über die Glasoberfläche verhindern. Die Photozelle befand sich in einem mit Fenstern versehenen Ofen, dessen Temperatur stets etwa 110°C betrug. Auf diese Weise wurde verhindert, daß an den Innenwänden der Photozelle Kalium kondensierte.

Das Licht einer Xenon-Hochdrucklampe wurde in einem Monochromator mit Glasoptik spektral zerlegt und gelangte unter einem Winkel von etwa 60° durch ein aufgeschmolzenes Planfenster P auf die Kathode der Photozelle. Ein unter 45° in den Strahlengang zwischen Monochromator und Photozelle gebrachter teildurchlässiger Rhodiumspiegel erlaubte eine gleichzeitige Messung von Photostrom i und einfallendem Lichtfluß L . Ersterer wurde mit einem Elektrometerverstärker, letzterer mit einem geeichten Silizium-Photoelement bzw. mit einem Halbleiter-Thermoelement nach Hase gemessen. Die Photoströme zeigten bei einer Anodenspannung von etwa 30 V Sättigung; als Arbeitsspannung wurde 60 V gewählt.

Das lichtelektrisch untersuchte Kalium wurde auf den Kathodenteller aufgedampft. Als Ausgangssub-

stanz diente ein 99,97% reines Metall der Firma Koch-Light (Colnbrook, England), welches in einer gesonderten Hochvakuumapparatur gründlich entgast und in eine Glasampulle umdestilliert wurde. Diese wurde in ein Ansatzrohr der UHV-Apparatur eingeführt und bei etwa 130°C ausgeheizt. Bei höherer Temperatur wird das Glas unter Braunfärbung vom Kalium angegriffen. Alle übrigen Teile der Apparatur wurden etwa 30 Stunden bei 450°C ausgeheizt. Dann wurde die Ampulle mit einem glasummantelten Eisenkern in ein temperierbares Reservoir geschoben und dort zertrümmert. So konnte durch geeignete Wahl von Reservoir- und Kathoden-temperatur der Aufdampfprozeß gesteuert werden. Nach dem Aufdestillieren einer etwa 0,2 mm dicken Kaliumschicht wurde die Reservoirtemperatur nur so weit erniedrigt, daß sich immer noch einige Monoschichten pro Sekunde darauf niederschlugen. Auf diese Weise kondensierte während der photoelektrischen Messungen stets mindestens 10^3 mal soviel frisches Kalium auf die Kathodenoberfläche wie Moleküle aus dem Restgas dorthin gelangten, dessen Druck nie größer als $5 \cdot 10^{-9}$ Torr war. Dank diesem Kunstgriff dürften die untersuchten Kaliumschichten besonders rein gewesen sein.

Auswertung der Messungen

Die gemessene spektrale Empfindlichkeit $E_a = i/L$ in A/W wurde zunächst unter Berücksichtigung des Reflexionsvermögens r auf eindringendes Licht umgerechnet und in Elektronen pro Lichtquant ausgedrückt:

$$E_e = E_a/(1 - r). \quad (1)$$

Für das Reflexionsvermögen von festem Kalium unter einem Einfallswinkel von 60° liegen von BRAUER¹² berechnete Werte vor, von flüssigem Kalium dagegen nicht. Nun ist aber für die Ermittlung des Austrittspotentials nach der Fowler-Methode der Absolutwert von r nicht erforderlich, vielmehr kommt es nur auf die relative Änderung von $(1 - r)$ mit der Wellenlänge an. Diese ist aber für flüssiges und festes Kalium unter senkrechtem Lichteinfall sowie für festes Kalium unter einem Einfallswinkel von 60° ungefähr gleich (Abb. 2). Hierin stellen die Kurven 1 und 2 das aus den optischen Konstanten¹³ berechnete Reflexionsver-

¹² M. BRAUER, *Physica Status Solidi* **14**, 413 [1966].

¹³ M. H. EL NABY, *Z. Phys.* **174**, 269 [1963].

mögen von festem bzw. flüssigem Kalium unter senkrechtem Lichteinfall dar. Kurve 3 gilt für festes Kalium bei einem Lichteinfall unter 60° . Deshalb können wir vermutlich ohne großen Fehler die Brauerschen Werte auch für flüssiges Kalium verwenden.

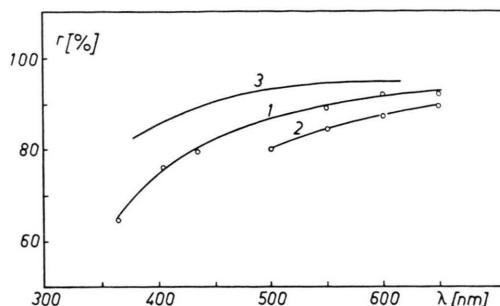


Abb. 2. Reflexionsvermögen von Kalium.

Durch Auftragen der gemessenen isothermen spektralen Empfindlichkeiten in der Form $\log(E_e/T^2)$ gegen $h\nu/kT$ und Vergleich dieser Kurven mit der theoretischen Fowler-Funktion $F(\delta)$ lassen sich in bekannter Weise das Elektronenaustrittspotential Φ und die Mengenkonstante M_e graphisch bestimmen:

$$\log(E_e/T^2) = F(\delta) + \log M_e \quad (2)$$

$$\text{mit} \quad \delta = (h\nu - e_0\Phi)/kT. \quad (3)$$

Hierin ist

$h = 6,621 \cdot 10^{-34} \text{ Ws}^2$ = Plancksche Konstante,
 $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ = Elementarladung,
 $k = 1,380 \cdot 10^{-16} \text{ erg grd}^{-1}$ = Boltzmannsche Konstante,
 ν = Frequenz der auf die Kathode fallenden Strahlung
 T = Kathodentemperatur in $^\circ\text{K}$.

Diskussion

Bei den photoelektrischen Messungen lag das Kalium auf dem Kathodenteller je nach Temperatur und Vorbehandlung in drei charakteristischen Zuständen vor, und zwar: 1. polykristallin, 2. flüssig, 3. aus der Schmelze erstarrt (einkristallin). Beim Aufdampfen unterhalb des Schmelzpunktes bildete sich stets eine polykristalline Schicht aus. Sie bestand aus einer Vielzahl winziger Kristallflächen,

die mit einer Lupe deutlich zu erkennen waren. Da das Aufdampfen bei 100- bis 1000-facher Übersättigung des Dampfes stattfand, kann es sich hierbei nur um (110)-Flächen handeln. Denn von den zur Gleichgewichtsform des kubisch raumzentrierten Gitters gehörenden (110)-, (112)- und (100)-Flächen sind unter diesen Umständen nur die Rhombendodekaederflächen thermodynamisch stabil¹⁴. Tatsächlich beobachteten NEUMANN und HOCK¹⁵, daß bereits bei einer Übersättigung von etwa 30% die (112)- und (100)-Flächen verschwanden und die (110)-Flächen scharfe Kanten und Ecken zeigten.

Eine andere kristalline Beschaffenheit erhielt man dagegen, wenn man das Metall durch Abkühlung auf etwa 5° unter den Schmelzpunkt erstarren ließ. Hierbei bildete sich eine wesentlich glattere und flüssigkeitsähnlichere Oberfläche, die hauptsächlich aus hochindizierten Flächen eines Einkristalls ohne scharfe Ecken und Kanten bestehen dürfte.

In Abb. 3 sind für flüssiges und aus der Schmelze erstarrtes Kalium die gemessenen Werte $\log(E_e/T^2)$ gegen $h\nu/kT$ aufgetragen (o bzw. Δ). Die Kathodentemperaturen betrugen 65°C (flüssig) und 61°C (fest). Beide Punktreihen lassen sich von der Grenz-

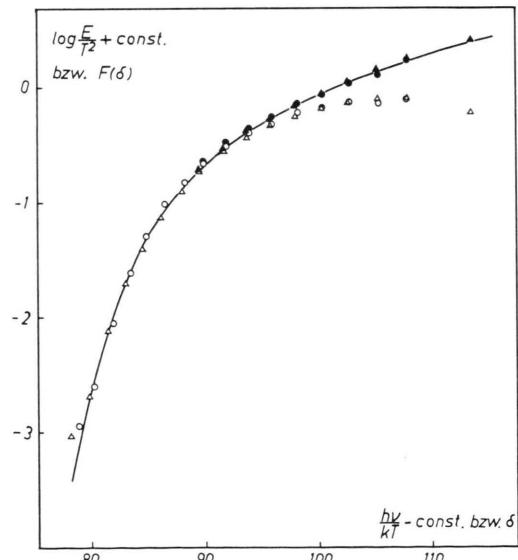


Abb. 3. Ausgezogene Linie: Theoretische Fowler-Kurve.
 $\Delta - \Delta - \Delta$: Meßpunkte für festes Kalium.
 $\circ - \circ - \circ$: Meßpunkte für flüssiges Kalium.
 $\blacktriangle - \blacktriangle - \blacktriangle$: Auf innerhalb der Austrittstiefe absorbiertes Licht bezogene Meßwerte für festes Kalium.
 $\bullet - \bullet - \bullet$: Desgleichen für flüssiges Kalium.

¹⁴ W. DITTMAR, Habilitationsschrift, Gießen 1964.

¹⁵ F. HOCK u. K. NEUMANN, Z. Phys. Chem. Frankfurt **2**, 242 [1954].

Wellenlänge $\lambda_0 = 540 \text{ nm}$ ($h\nu_0/kT \approx 80$) bis $\lambda = 450 \text{ nm}$ ($h\nu/kT \approx 95$) mit der theoretischen Fowler-Kurve (ausgezogene Linie) gleich gut zur Deckung bringen. Die Fowlersche Gleichung ist also auch für die flüssige Phase des Metalls anwendbar.

Bei noch kleineren Wellenlängen tritt eine immer größer werdende Abweichung der Meßpunkte von der Fowler-Kurve auf. Bekanntlich gilt die Fowlersche Theorie prinzipiell nur in unmittelbarer Nähe der langwelligen Grenze. Dies liegt daran, daß sie die unterschiedliche Wellenlängenabhängigkeit der Austrittstiefe der Photoelektronen einerseits und der Lichtabsorption im Metall andererseits nicht berücksichtigt, die ein spektrales Maximum in der photoelektrischen Empfindlichkeit der Alkalimetalle verursacht. Deshalb hat SUHRMANN¹⁶ schon frühzeitig vorgeschlagen, die spektrale Empfindlichkeit nicht auf das auffallende, sondern auf das innerhalb der Austrittstiefe absorbierte Licht zu beziehen und die so korrigierten Werte in die Fowler-Gleichung einzusetzen. Inzwischen sind die hierzu notwendigen Messungen der mittleren Austrittstiefen d der Photoelektronen in Kalium von THOMAS¹⁷ ausgeführt worden. In Abb. 4 sind die von ihm bestimmten

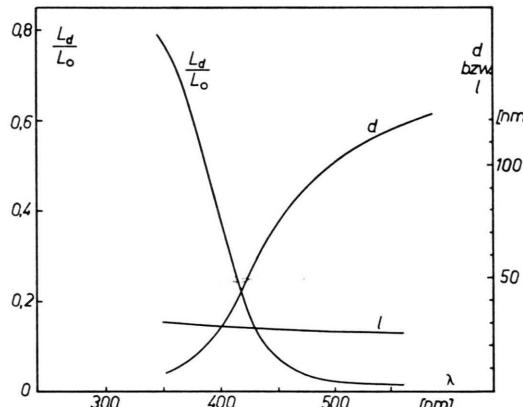


Abb. 4. Austrittstiefe d der Photoelektronen, mittlere Eindringtiefe l des Lichts und Intensitätsverhältnis L_d/L_0 in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Werte in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Die Lichtabsorption in der Schicht d wurde nach der Gleichung

$$L_d = L_0 \cdot e^{-d/l} \quad (4)$$

berechnet, wobei die mittleren Eindringtiefen l des unter 60° einfallenden Lichtes für die in Frage

kommenen Wellenlängen der Arbeit von BRAUER¹² entnommen wurden (Kurve 1 in Abb. 4).

Das nach Gl. (4) berechnete Verhältnis L_d/L_0 (Abb. 4) steigt mit abnehmender Wellenlänge sehr stark an, so daß bei $\lambda = 380 \text{ nm}$ nur etwa 40% des eindringenden Lichtes photoelektrisch wirksam werden kann. Statt der Größe E_e setzen wir folgerichtig für die spektrale Empfindlichkeit den Ausdruck

$$E_{\text{abs}} = E_e \cdot \frac{1}{1 - L_d/L_0} \quad (5)$$

in die Fowler-Gleichung ein (Abb. 3: ● bzw. ▲).

Man sieht, daß durch diese Korrektur die Anpassung der Meßpunkte an die theoretische Fowler-Kurve über den gesamten spektralen Meßbereich recht gut gelingt.

Sämtliche in dieser Arbeit bestimmten Austrittspotentiale des festen und flüssigen Kaliums (sie beziehen sich nach der Fowler-Gleichung auf den absoluten Nullpunkt und sollten daher von der Kathodentemperatur unabhängig sein) sind in Abb. 5

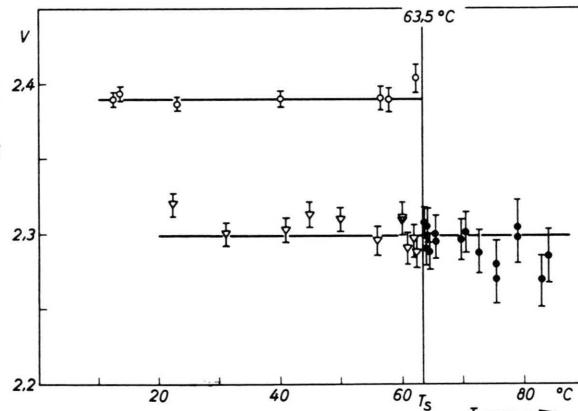


Abb. 5. Gemessene Austrittspotentiale für polykristallines (○—○—○), flüssiges (●—●—●) und erstarrtes (▽—▽—▽) Kalium.

gegen die jeweilige Kathodentemperatur T aufgetragen, bei der sie gemessen wurden. Tatsächlich ist eine Temperaturabhängigkeit nicht festzustellen, aber es zeigt sich, daß die Werte in zwei Gruppen zerfallen. Zur oberen mit $\Phi = 2.39 \pm 0.01 \text{ V}$ gehören ausnahmslos die Austrittspotentiale von frisch aufgedampftem kristallinem Kalium. Dieser Wert ist nach dem oben gesagten den (110)-Flächen zuzuordnen. Alle übrigen Meßpunkte, die die Austrittspotentiale des flüssigen und aus der Schmelze

¹⁶ Siehe ¹, S. 91/92.

¹⁷ H. THOMAS, Z. Phys. **147**, 395 [1957].

erstarrten Kaliums darstellen, streuen um etwa $2,30 \pm 0,02$ V, ohne daß ein Sprung beim Schmelzpunkt festzustellen ist. Die größere Streuung dieser Werte dürfte zum Teil darauf zurückzuführen sein, daß die Form der Oberfläche sowohl makroskopisch als mikroskopisch schlecht definiert und von Versuch zu Versuch verschieden ist. (Vergleiche hierzu auch weiter unten.)

Da bei den kubisch raumzentrierten Kaliumkristallen die (110)-Flächen die kleinste spezifische Oberflächenenergie haben, steht der experimentelle Befund in Einklang mit der Beobachtung von SMOLUCHOWSKI¹⁸, sowie von STRANSKI und SUHRMANN¹⁹, daß Flächen mit kleinerer spezifischer Oberflächenenergie eine größere Austrittsarbeit aufweisen. Gegenüber dem älteren Literaturwert²⁰ von 2,25 V weichen alle von uns gemessenen Austrittspotentiale deutlich zu größeren Werten ab. Derselbe Trend zeigt sich aber auch in neueren experimentellen Arbeiten, die hinsichtlich der Vakuumbedingungen und der Reinheit des untersuchten Kaliums vergleichbar sind. So fanden BOUTRY, DORMONT, EVARD und PERRIN²¹ an frisch aufgedampftem Kalium ein Austrittspotential von $2,39 \pm 0,01$ V, während LAZAREV und MALOV²² in einer nach Abschluß unserer Messungen veröffentlichten Arbeit für flüssiges (64°C) Kalium $2,30 \pm 0,015$ V und für festes (25°C) Kalium $2,29 \pm 0,015$ V angeben, in vollständiger Übereinstimmung mit den von uns erhaltenen Werten.

Durch die Absolutmessungen der Lichtintensität konnte bei unseren Versuchen auch die Quantenausbeute E_{abs} bestimmt werden. Sie erreichte bei $\lambda = 400$ nm etwa 0,6% des Quantenäquivalents. Die Mengenkonstante M_e betrug im Mittel $2,3 \cdot 10^{-11}$ Elektronen/(Photon grd^2) (Abb. 6). SUHRMANN²³ erhielt in früheren Messungen an Kalium etwa den gleichen Wert. Quantenausbeute und Mengenkonstante zeigten wie das Austrittspotential keine Diskontinuität am Schmelzpunkt. Sie waren zudem innerhalb der Meßgenauigkeit auch von der kristallinen Beschaffenheit des Kaliums unabhängig. Im Hinblick auf die große Empfindlichkeit dieser Größe gegen kleinste Verschiedenheiten der Oberflächenstruktur ist die Streuung der Meßwerte verhältnismäßig gering.

¹⁸ R. SMOLUCHOWSKI, Phys. Rev. **60**, 661 [1941].

¹⁹ I. N. STRANSKI u. R. SUHRMANN, Ann. Phys. **1**, 169 [1947].

²⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl. 1923 Bd. 1.

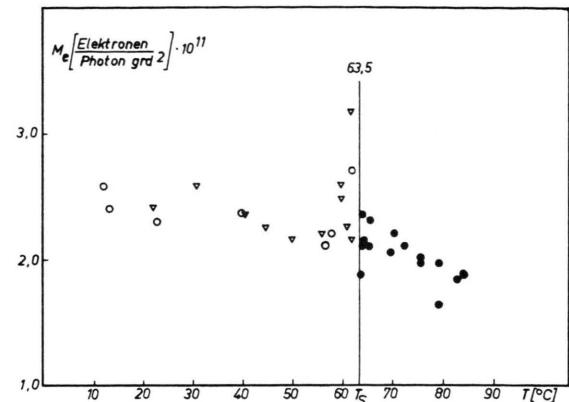


Abb. 6. Mengenkonstante M_e für polykristallines (○ ○ ○), flüssiges (● ● ●) und aus der Schmelze erstarrtes (▽ ▽ ▽) Kalium.

Es bleibt noch zu bemerken, daß bei zahlreichen Messungen der spektralen Empfindlichkeitskurven im langwelligen Teil eine abnorme Emission auftrat und zwar um so ausgeprägter, je höher die Kathoden-temperatur war. Dabei ließen sich die betreffenden

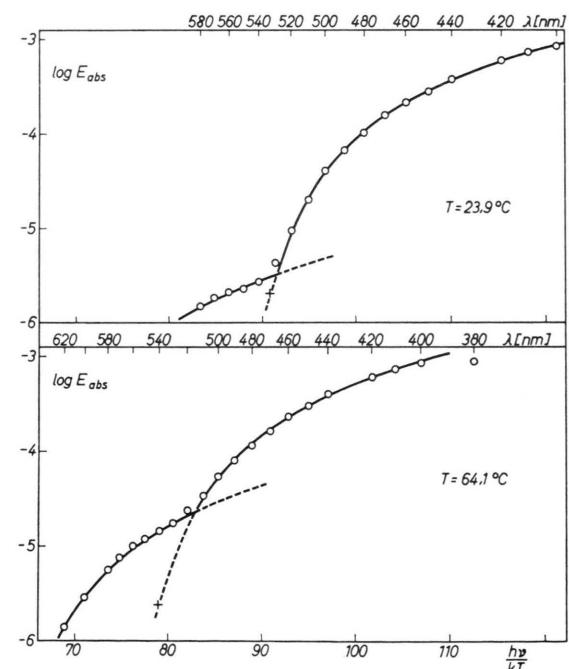


Abb. 7. „Störende Emission“ im langwelligen Meßbereich. Theoretische Fowler-Kurven und Meßwerte für zwei verschiedene KathodenTemperaturen.

²¹ G. A. BOUTRY, H. DORMONT, R. EVARD u. R. PERRIN, C. R. Acad. Sci. Paris **261**, 383 [1965].

²² V. B. LAZAREV u. J. I. MALOV, Fiz. Metallov Metalloved. **24**, 565 [1967].

²³ R. SUHRMANN, Z. Naturforsch. **9a**, 968 [1954].

Meßpunkte ebenfalls der Fowler-Funktion anpassen, so daß man rein formal zwei Fowler-Kurven mit den Austrittspotentialen Φ , Φ' und den Mengenkonstanten M_e , M'_e erhielt (Abb. 7: Φ' betrug stets etwa 1,9 V). Sehr ähnliche Abweichungen fand auch SUHLMANN²³; er führte sie auf das Vorhandensein von Emissionszentren mit unterschiedlicher Austrittsarbeit zurück. Diese Erklärung erscheint hier fraglich, weil auch im flüssigen Zustand des Kaliums die Abweichung von der theoretischen Fowler-Kurve auftritt, in dem die Oberfläche homogen sein sollte.

Andererseits wäre es in der von uns verwendeten Photozelle vielleicht möglich, daß ein zusätzlicher lichtelektrischer Effekt in einer Kalium-Adsorp-

tionsschicht an den Innenwänden der Zelle auftritt. DünNSTe Schichten zeigen ja häufig ein völlig anderes lichtelektrisches Verhalten als das massive Metall, insbesondere kann die langwellige Grenze zu größeren Wellenlängen verschoben sein. Die „störende Emission“ wirkt sich natürlich nachteilig auf die Auswertegenauigkeit aus; dies kommt in Abb. 5 durch die mit steigender Temperatur größer werden den Fehlerbreiten zum Ausdruck.

Herr Priv.-Doz. Dr. J. EULER von der Firma Varta, Frankfurt, stellte uns freundlicherweise eine geeichte Thermosäule zur Verfügung. Wir sind ihm auch sonst für wertvolle Beratung bei den optischen Messungen zu Dank verpflichtet. — Dem I. Physikalischen Institut, Gießen, danken wir für einige uns leihweise überlassene Geräte und dem „Fonds der Chemischen Industrie“ für eine Sachbeihilfe.

Zur Struktur der Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen

A. KNAPPWOST und F. D. GRIGUTSCH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 601—606 [1969]; eingegangen am 25. Juli 1967)

Die allgemein übliche Charakterisierung gewaschener Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen nach ihrem Eisenchloridgehalt allein ist unzureichend, weil die aus gesättigten Verbindungen eluierte Eisenchloridmenge eine Funktion der Teilchengröße der Graphitkristalle ist. Diese Ergebnisse stützen die zuerst von RÜDORFF und LANDEL beschriebenen Anschauungen, daß nach Eluieren des Eisenchlorids in den Randzonen die Graphitstruktur zurückgebildet wird. Dadurch wird das Kristallinnere vor einem weiteren Lösungsmittelangriff bewahrt, und die Struktur der ersten Verbindungsstufe bleibt dort erhalten..

Der bisweilen beschriebene Unterschied zwischen Natur- und Synthesegraphit im Eisenchlorid-Maximalgehalt gewaschener Einlagerungsverbindungen läßt sich ebenfalls durch die Teilchengrößenfunktion erklären und braucht nicht auf die unterschiedliche Herkunft der Graphite zurückgeführt zu werden.

In dem vom Lösungsmittel nicht angegriffenen Verbindungskern sind ca. 40% der verfügbaren Schichtfläche nicht mit Eisenchlorid besetzt. Dichtemessungen und Röntgen-Untersuchungen ergeben, daß die Kohlenstoffschichten in diesen Bereichen nicht aufgeweitet sind, sondern den gleichen Schichtabstand wie der reine Graphit aufweisen. Aus der Linienschärfe der Röntgenreflexe folgt, daß die Ausdehnung der kohärenten Bereiche mit Graphitstruktur in *c*-Richtung im Mittel über 800 Å beträgt. Der für Graphit typische anomale Diamagnetismus tritt bei den Einlagerungsverbindungen trotz dieses Graphitanteils nicht auf.

Die ersten der ternären Molekельverbindungen des Graphits, die Graphit-Eisen(III)-chlorid-Einlagerungsverbindungen, wurden von THIELE¹ entdeckt und von RÜDORFF und SCHULZ² näher beschrieben. Nach diesen Untersuchungen entsteht beim Erhitzen von Graphit mit wasserfreiem sublimiertem Eisen(III)-chlorid und nach Absublimieren des überschüssigen Eisen(III)-chlorids im Temperaturbereich von 180—300 °C die erste Verbindungsstufe mit 72—60 Gew.-Proz. FeCl_3 , bei der Kohlenstoff-

schichten und Eisen(III)-chlorid-Schichten jeweils alternieren. Der Graphitschichtabstand wird von 3,35 Å auf 9,4 Å erhöht. Die Aufweitung ist etwas größer als die Summe der Schichtabstände von reinem Eisen(III)-chlorid und Graphit, die $5,80 + 3,35 = 9,15$ Å beträgt. Im Temperaturbereich zwischen 325 und 400 °C soll die dritte Verbindungsstufe mit 37—31 Gew.-Proz. FeCl_3 entstehen, bei der auf jeweils drei Kohlenstoffschichten eine Eisenchloridschicht folgt. Die Dimensionen in den Schicht-

¹ H. THIELE, Z. anorg. allg. Chem. **206**, 407 [1932]; **207**, 340 [1932].

² W. RÜDORFF u. H. SCHULZ, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 121 [1940].