

Synthese und Struktur von Graphit-Einlagerungsverbindungen des Quecksilber(II)-chlorids

Synthesis and Structure of the Graphite Intercalation Compounds of Mercuric Chloride

Peter Behrens*, Mehdi Alidoosti, Frank Schulz und Wolfgang Metz

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg,
Bundesstraße 45, D-2000 Hamburg 13

Herrn Prof. Dr. E. Stumpp zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **44b**, 721–728 (1989); eingegangen am 20. Februar 1989

Graphite Intercalation Compounds, Intercalation, HgCl_2 , Structure, Synthesis

Graphite intercalation compounds (GICs) of mercuric chloride have been synthesized by four different methods: *via* the vapour phase, from melts of pure HgCl_2 , from melts of HgCl_2 and alkali metal chlorides, and from solutions in concentrated aqueous HCl. Compounds of stages 4, 3 and 2 were obtained, respectively. GICs prepared from solution always show staging disorder. Pure stage compounds of stage three and four exhibit the following repeat distances along the c axis: $c^{(3)} = 1632$ pm; $c^{(4)} = 1968$ pm. Further structural analysis is hindered by the disorder phenomena common to GICs. Rather surprisingly, monochromatic Laue photographs probing the in-plane order of the intercalate reveal that – regardless of the preparation method – the diffraction patterns of all compounds are identical. The main phase possesses a monoclinic in-plane lattice with cell dimensions: $a = 390(4)$ pm, $b = 412(4)$ pm, $\gamma = 108.6(3)^\circ$. A structure which resembles certain features of the structure of pristine HgCl_2 is proposed for this phase. Another unidentified phase seems to stabilize this structure in spite of different amounts of chlorine excess probably occurring in compounds prepared in different ways.

Einleitung

Die durch Intercalation von Metallchloriden in die Wirtsstruktur des Graphits erhältlichen Stoffe bilden die umfangreichste Gruppe [1] der Graphit-Einlagerungsverbindungen (GEV). Über die Synthese von GEV des Quecksilber(II)-chlorids wurde erstmals 1963 von Rüdorff *et al.* [2] berichtet. Die Autoren erhielten bei der Gasphaseneinlagerung in Gegenwart von freiem Chlor, dessen Anwesenheit bei Einlagerungsreaktionen von Metallchloriden im allgemeinen vonnöten ist, eine dritte Stufe. Die Stufenzahl bezeichnet die Anzahl der zwischen zwei Intercalatschichten liegenden Graphenschichten [3] bei Verbindungen mit periodischer Abfolge der beiden Schichtarten. Wie viele Metallchlorid-GEV, zeigte auch die von Rüdorff *et al.* erhaltene Probe einen Chlorüberschuß. Die anhand der Angaben der Autoren berechnete Formel lautet: $\text{C}_{20}\text{HgCl}_{2,17}$. Stumpp [4] berichtete 1988 erstmals über die Bildung einer zweiten Stufe durch Anwendung eines erhöhten

Chlordrucks (15 bar). Zuvor hatte ebenfalls die Gruppe um Stumpp die Möglichkeit der Einlagerung aus einer Lösung des Chlorids in konzentrierter Salzsäure gefunden [5, 6]. Wir berichten hier über die Synthese von HgCl_2 -GEV mit den folgenden Methoden:

A: über die Gasphase nach dem Zweitemperaturverfahren;

B: aus einer HgCl_2 -Schmelze;

C: aus Schmelzen, die aus HgCl_2 und einem Alkalimetallchlorid bestehen;

D: aus salzsaurer Lösung.

Durch die röntgenographische Untersuchung der Struktur dieser nach unterschiedlichen Verfahren hergestellten Verbindungen erhofften wir uns Informationen über den Einfluß der Darstellungsbedingungen auf die Struktur. Frühere Untersuchungen am AlCl_3 - bzw. BiCl_3 -Graphit [7, 8] hatten gezeigt, daß selbst bei der Beschränkung auf eine Darstellungsmethode die experimentellen Parameter (Chlordruck, Temperatur) entscheidende Auswirkungen auf die Struktur der Verbindungen, insbesondere auch auf den Aufbau der Intercalatschichten, haben. Eine der in dieser Arbeit vorgestellten Studie analoge Untersuchung wurde an den ZnCl_2 -GEV vorgenommen. Die ausführliche Darstellung der Ergebnisse bleibt einer anderen Arbeit vorbehalten.

Abkürzung: GEV: Graphit-Einlagerungsverbindungen.

* Sonderdruckanforderungen an Dr. P. Behrens, jetzige Adresse: Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz, FRG.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/89/0700-0721/\$ 01.00/0

ten. Wir werden hier die Resultate jedoch vergleichend diskutieren.

Die Strukturen der Metallchlorid-GEV, insbesondere jene der eingelagerten Schichten („in-plane-Strukturen“), verdienen allgemeines Interesse. Es lassen sich Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen der Anordnung der Atome im dreidimensional ausgedehnten Kristall des freien Chlorids und der bei einer Beschränkung auf zwei Dimensionen ausgebildeten Struktur der Intercalatschicht feststellen. Hinzu kommt die Wechselwirkung mit dem „Substrat“-Potential der umgebenden Graphenschichten. Sind die Wirt–Gast-Wechselwirkungen stärker als jene zwischen den Gastteilchen, was im allgemeinen dann der Fall ist, wenn sich die Intercalatschicht aus Molekülen aufbaut, so wird häufig Kommensurabilität zwischen den zweidimensionalen in-plane-Gittern der Graphenschichten und des Intercalats beobachtet. Beispiele sind die GEV des SbCl_5 [9, 10, 11], des MoCl_5 [12, 13], des AlCl_3 [7] und des ICl [14]. Sind die Gast–Gast-Wechselwirkungen stark, so sind die Gitter im allgemeinen inkommensurabel. Dies ist z.B. bei einer Reihe von Metallchloriden [15] der Fall, die bereits im freien Zustand eine ausgeprägte Schichtstruktur vom CdCl_2 -Typ bzw. BiI_3 - oder AlCl_3 -Typ aufweisen und bei denen der Aufbau der Schichten des freien Zustands das Strukturprinzip des eingelagerten Zustands liefert. Als Funktion von Temperatur und Druck zeigen die intercalierten Schichten interessante zweidimensionale Phasenumwandlungen (beispielsweise das Erstarren der Intercalatschichten im GaCl_3 -Graphit [16]), die häufig auf die im allgemeinen sehr unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bzw. Kompressibilitäten der unterschiedlichen Schichtarten zurückzuführen sind [17]. Die Kohlenstoffschichten besitzen in der Ebene aufgrund der sehr starken Bindungen für diese beiden Größen sehr geringe Werte. Hinzu kommt die temperaturabhängige Konkurrenz zwischen Wirt–Gast- und Gast–Gast-Wechselwirkungen, die zu Phasenumwandlungen des Typs *kommensurabel* $\leftrightarrow$ *inkommensurabel* führen kann.

Die Untersuchung der Struktur der Intercalatschicht in GEV wird durch ausgeprägte Fehlernordnungen so stark behindert, daß eine Analyse mit Hilfe der Einkristall-Röntgendiffraktometrie nicht möglich ist. Wesentliche Informationen über die in-plane-Struktur erhält man mit Hilfe spezieller röntgenographischer Verfahren, durch Elektronenbeugung (siehe z. B. [18]) und durch Kombination dieser

Methoden mit spektroskopischen Techniken (siehe z.B. *loc. cit.* 19–21). In dieser Arbeit zeigen wir, welche Informationen über den Aufbau intercalierter Schichten des HgCl_2 mit röntgenographischen Techniken erhältlich sind.

Experimenteller Teil

Synthese

Zur Präparation der GEV wurde Flocken-Graphit der Fa. Kropfmühl (Passau, Deutschland) der Siebgrößen $>630\ \mu\text{m}$ bzw. 400 bis $630\ \mu\text{m}$ (für die Einlagerung aus Lösung) verwendet. Käufliches Quecksilber(II)-chlorid wurde ohne weitere Vorbehandlung verwendet. Chlor wurde vor der Verwendung über P_4O_{10} getrocknet (nicht nötig bei Einlagerung aus Lösung). Das Vorgehen bei den in der Einleitung genannten verschiedenen Methoden sei kurz beschrieben:

A: Für die Einlagerung aus der Gasphase nach dem Zweitemperatur-Verfahren werden *ca.* 5 mg Graphit und *ca.* 1 g HgCl_2 an den entgegengesetzten Enden eines Glasrohres plaziert. Nach dem Evakuieren und der Dosierung gasförmigen Chlors wird die Ampulle abgeschmolzen und so in einen Ofen mit zwei Zonen unterschiedlicher Temperatur gestellt, daß sich der Graphit bei der höheren Temperatur befindet.

B: Das Vorgehen entspricht weitgehend dem der Methode A, nur befindet sich der Graphit bei der Darstellungstemperatur in einer HgCl_2 -Schmelze. Somit besitzen das Chlorid und der Graphit die gleiche Temperatur.

C: Wie B, nur besteht die Schmelze aus HgCl_2 und einem Alkalimetallchlorid (LiCl , NaCl , CsCl).

D: In Abweichung von dem in der Literatur [6] für die Einlagerung aus salzsaurer Lösung beschriebenen Verfahren ließen wir das Chlor nicht durch die Lösung strömen, sondern kondensierten es aus einem definierten Volumen in die Ampulle, die die bei Raumtemperatur gesättigte HgCl_2 -Lösung in Salzsäure und den Graphit enthielt. Nach dem Abschmelzen wurden die Ampullen zum Schutz vor Explosionen in einen Stahlzylinder gegeben und im Trockenschrank getempert.

Nach der Reaktion wurden die Ampullen abgeschreckt (Methoden A, B und C) bzw. langsam auf Raumtemperatur gebracht (Methode D). Die GEV wurden durch Waschen mit Wasser und Aceton gereinigt.

Röntgenbeugung

Die Charakterisierung hinsichtlich der Stufenzahl erfolgte durch Registrierung der 00*l*-Beugungs-

diagramme mit einem gewöhnlichen Pulverdiffraktometer. Zur Untersuchung der in-plane-Struktur wurden monochromatische Laue-Aufnahmen angefertigt, bei denen durch einen Zr-Filter monochromatisierte MoK α -Strahlung senkrecht auf die Basisfläche eines GEV-Kristalls fiel. Auf einem zylindrischen Film wurden die Reflexe registriert, die durch den Kontakt der – aufgrund erheblicher Fehlordnung der Translationslagen zwischen den Schichten – in Richtung $\vec{c}^*$ des reziproken Raumes diffusen hk -Stäbe mit der Ewald-Kugel entstehen. Aus den Positionen der Reflexe läßt sich die Geometrie des Beugungsmusters der $hk0$ -Ebene rekonstruieren. Die registrierten Intensitäten entsprechen jedoch nicht den genauen Intensitäten I_{hk0} , sondern Intensitäten I_{hkl} mit nicht-integralem l . Der Wert l wird bestimmt durch den Schnittpunkt des jeweiligen hk -Stabes mit der Ewald-Kugel. Für Vergleiche berechneter Intensitäten mit den beobachteten werden die Intensitäten I_{hkl} unter der Annahme vollständiger Fehlordnung der Translationslagen der Intercalatschichten berechnet. Dieses Verfahren birgt erhebliche Ungenauigkeiten und liefert nur ein ungefähres Modell der in-plane-Struktur. Bindungslängen, -winkel und Parameter der thermischen Bewegung lassen sich z.B. nicht ermitteln. Angesichts der massiven Fehlordnungerscheinungen, die bei den GEV auftreten, ist dies jedoch ein durchaus zufriedenstellendes Ergebnis. Bei der Auswertung der beobachteten Intensitäten reicht eine visuelle Abschätzung und eine Einteilung in fünf Stufen, wie wir sie hier vorgenommen haben, aus. Für weitergehende Informationen bezüglich der geometrischen und der Intensitätsanalyse von monochromatischen Laue-Aufnahmen von GEV sei auf *loc. cit.* 21 und 22 verwiesen.

Ergebnisse und Diskussion

Tab. I faßt die Ergebnisse, die wir bei den Einlagerungsversuchen gewonnen haben, zusammen.

Abb. 1 zeigt hierzu einige typische Röntgenbeugungsdiagramme, auf denen die 00 l -Reflexe registriert wurden. Es lassen sich über die Gasphase bzw. aus der Schmelze reine vierte bzw. dritte Stufen erhal-

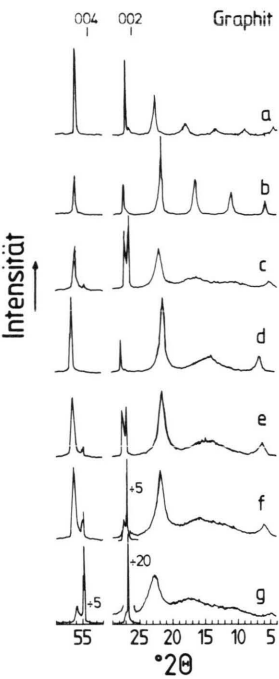


Abb. 1. 00 l -Beugungsdiagramme (CuK α -Strahlung) von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten HgCl₂-GEV: a) vierte Stufe (Gasphase); b) dritte Stufe (HgCl₂–LiCl-Schmelze); c) unreine dritte Stufe (Lösung, 20 d, Chlordruck 500 mbar); d) unreine zweite Stufe (Lösung, 46 d, Chlordruck 1500 mbar); die weiteren Diagramme zeigen die zeitliche Entwicklung der Einlagerung aus der Lösung bei einem Chlordruck von 1500 mbar; g) 1 d, f) 5 d, e) 10 d, d) 46 d.

Tab. I. Typische Ergebnisse der Einlagerungsversuche. Die theoretischen Werte für den Intercalatgehalt sind auf der Grundlage berechnet, daß eine in-plane-Elementarzelle des Intercalats ein HgCl₂-Molekül enthält (siehe Text).

Methode	Temperatur (°C)	pCl ₂ (mbar)	Reaktionsdauer (d)	Stufenzahl	Intercalatgehalt exp. (Gewichts-%)	Intercalatgehalt theo.	Bemerkungen
A	s. Bem.	300...500	5	4	47,7	49,4	T _{Graphit} : 250 °C; T _{HgCl₂} : 240 °C
B	250	300...500	5	3	56,4	56,5	
C	256	400	5	3	57,1	56,5	HgCl ₂ -Schmelze mit 16,1 Mol-% LiCl
	256	400	5	3	56,5	56,5	HgCl ₂ -Schmelze mit 16,1 Mol-% NaCl
	256	400	5	3+4	55,9	56,5	HgCl ₂ -Schmelze mit 16,1 Mol-% CsCl
D	90	500	20	3	s. Bem.	56,5	Der Intercalatgehalt wurde nicht bestimmt.
	90	1500	46	2	s. Bem.	66,1	

ten, wie an den Beugungsdiagrammen in Abb. 1a und b zu erkennen ist: Die 00l-Reflexe weisen keine Verbreiterungen oder Verschiebungen, wie sie im Falle unreiner Stufen auftreten [23, 24], auf. Für diese beiden reinen Stufen ergeben sich Identitätsperioden in $\vec{c}$ -Richtung von $c^{(3)} = 1632 \pm 3$ pm bzw. $c^{(4)} = 1968 \pm 5$ pm. Dies entspricht einer Dicke der eingelagerten Schicht $d_E = c^{(n)} - n \cdot d_G$ von ungefähr 627 pm, wobei d_G die Dicke einer Graphitschicht (335 pm) ist (Literaturwerte: $c^{(3)} = 1648$ pm; $d_E = 638$ pm [2]; $c^{(2)} = 1296$ pm; $d_E = 626$ pm [4]).

Die Effekte nicht periodischer Abfolgen von Intercalat- und Kohlenstoffschichten [23, 24] sind bei den in Lösung hergestellten Proben sichtbar. Ähnliche Beobachtungen machten bereits Stumpp *et al.* [6]. Die in salzsaurer Lösung bei einem Chlordruck von 500 mbar gebildete dritte Stufe zeigt neben Peakverbreiterungen und -verschiebungen auch zwei Reflexe, die freiem, noch unintercaliertem Graphit zuzuordnen sind (Abb. 1c). Eine Verlängerung der Reaktionszeit über 20 d hinaus führt nicht mehr zu einer wesentlich verbesserten Durchlagerung. Bei einem Chlordruck von 1500 mbar bildet sich in Lösung eine zweite Stufe (Abb. 1d). Stumpp *et al.* [6] deuteten die Möglichkeit zur Bildung einer zweiten Stufe bereits an: mit vorbehandeltem Graphit (Intercalation und Deintercalation von Salpetersäure) erhielten sie eine zweite bis dritte Stufe. Es ist bemerkenswert, daß für die Bildung einer zweiten Stufe aus Lösung bereits ein Chlordruck von 1500 mbar ausreicht, während bei der Gasphaseneinlagerung 15 bar Chlor eingesetzt werden müssen [4]. Interessant ist weiterhin, daß der freiem Graphit zuzuordnende Peak im Röntgenbeugungsdiagramm auch bei einem Chlordruck von 1500 mbar erst dann verschwindet, wenn die zweite Stufe ausgebildet ist. Den zeitlichen Verlauf der Intercalationsreaktion in Lösung zeigen die weiteren Beugungsdiagramme (Abb. 1g: nach 1 d; Abb. 1f: nach 5 d; Abb. 1e: nach 10 d; Abb. 1d: nach 46 d).

Von allen beschriebenen – und weiteren, sich durch kleine Abwandlungen in den Darstellungsbedingungen unterscheidenden – Proben wurden monochromatische Laue-Aufnahmen angefertigt. In Abb. 2 zeigen wir eine solche Aufnahme, die an einer aus salzsaurer Lösung hergestellten Verbindung registriert wurde. Die $hk0$ -Beugungsbilder von aus reinen bzw. aus mit Lithiumchlorid versetzten Schmelzen hergestellten Verbindungen haben wir bereits in früheren Veröffentlichungen [20, 25] ge-

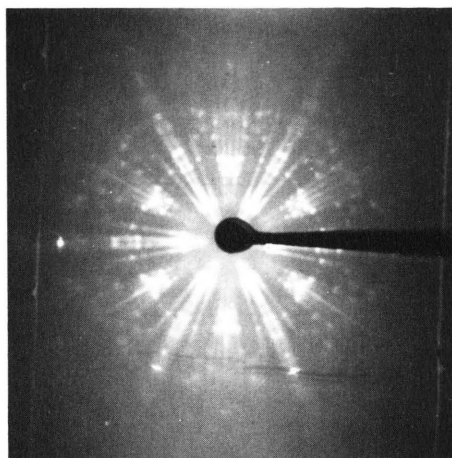


Abb. 2. Monochromatische Laue-Aufnahme ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) einer aus Lösung hergestellten HgCl_2 -GEV.

zeigt. Alle Beugungsmuster sind praktisch identisch, lediglich fehlen hier in Abb. 2 einige schwache Reflexe im Randbereich der Aufnahme. Auch bei über die Gasphase hergestellten HgCl_2 -GEV beobachteten wir das gleiche Beugungsmuster. Dieses Ergebnis ist erstaunlich, wenn man bedenkt, daß in anderen Metallchlorid-Graphit-Systemen bereits geringe Variationen in den Darstellungsbedingungen erhebliche Änderungen des Beugungsbildes bewirken. Wir werden auf dieses Problem nach der Besprechung der dem Beugungsbild zugrundeliegenden Struktur zurückkommen.

Besonders unerwartet ist das Ergebnis, daß auch die aus Lösung erhaltenen HgCl_2 -GEV ein den nach anderen Verfahren hergestellten Verbindungen entsprechendes Beugungsmuster aufweisen, denn der Einlagerungsmechanismus sollte sich wesentlich von dem Reaktionsablauf der Methoden A, B und C unterscheiden. So wird allgemein angenommen, daß bei der Intercalation aus Lösung stets auch Lösungsmittel co-intercaliert wird. Des weiteren kamen Stumpp *et al.* [6] auf der Basis analytischer Untersuchungen zu dem Schluß, daß sich zunächst überwiegend die Chlorosäure H_2HgCl_4 , wahrscheinlich in hydratisierter Form, einlagert. Nach und nach wird auch mehr HgCl_2 intercaliert. Die Autoren erklären so die Abnahme des Cl:Hg-Verhältnisses in den GEV von 2,7:1 zu Beginn der Reaktion auf 2,2:1 gegen Ende der 8 d dauernden, zu einer dritten Stufe führenden Reaktion. Wir beobachten jedoch für alle aus der Lösung intercalierten Proben, unabhängig

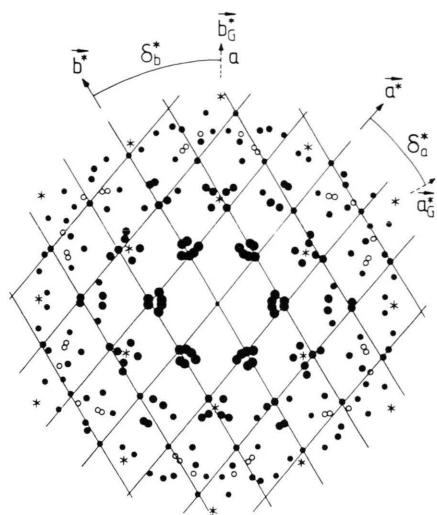


Abb. 3. Beugungsmuster aus der monochromatischen Laue-Aufnahme aus Abb. 2 (intensive Reflexe liefern dort zusätzlich $K\beta$ -Reflexe; diese wurden hier fortgelassen). Interpretation eines Großteils der Reflexe durch ein schiefwinkliges zweidimensionales Gitter, das in seinen sechs Drehlagen (siehe Text) alle durch ausgefüllte Kreise gekennzeichneten Reflexe erklärt. Durch nicht ausgefüllte Kreise gekennzeichnete Reflexe werden von diesem Gitter nicht erfaßt. Die Reflexe des Graphitgitters sind durch Sterne angedeutet.

von der Reaktionsdauer, ein dem in Abb. 3 Gezeigten entsprechendes Beugungsbild. Möglicherweise liegt die den großen Chlorüberschuß verursachende Chlorosäure in ungeordnetem Zustand vor und gibt daher keine scharfen Röntgenreflexe. Dasselbe könnte für co-intercaliertes H_2O oder HCl gelten. Größere Mengen ungeordneten Intercalats müßten sich jedoch in Form diffuser Beugungserscheinungen zu erkennen geben. Die Phasen, die scharfe Beugungsreflexe hervorrufen, können keine Chlorosäure, H_2O oder HCl enthalten, da sie auch bei den nach Methode A, B und C hergestellten HgCl_2 -GEV auftreten.

Die Interpretation der monochromatischen Laue-Aufnahme aus Abb. 2 ist in Abb. 3 gegeben. Der Großteil der Reflexe, insbesondere all jene mit einer hohen Intensität, läßt sich durch ein schiefwinkliges in-plane-Gitter deuten, wenn man den Effekt der Domänenverzwillingung berücksichtigt, der im Falle schiefwinkliger Gitter zur Ausbildung sechs äquivalenter Drehlagen eines Gitters und einer pseudo-hexagonalen Symmetrie des Beugungsmusters führt [25]. In Referenz 25 sind die sechs Drehlagen des in

Abb. 3 gezeigten Gitters am Beispiel einer monochromatischen Laue-Aufnahme gezeigt, die von einer Verbindung stammt, die in einer $\text{HgCl}_2/\text{LiCl}$ -Schmelze hergestellt wurde. Die Gitterkonstanten der schiefwinkligen Elementarmasche lauten:

$$a = 390(4) \text{ pm}; b = 412(4) \text{ pm}; \gamma = 108,6(3)^\circ$$

Bei der Transformation von den reziproken zu den realen Gittern gilt für die Winkel, welche die gegenseitige Orientierung der beiden zweidimensionalen Gitter beschreiben, $\delta_a = \delta_b^*$ und $\delta_b = \delta_a^*$. Der Winkel δ_a zwischen der $\vec{a}$ -Achse des Intercalatgitters und der $\vec{a}_G$ -Achse des Graphitgitters beträgt $32,2 \pm 0,5^\circ$, der entsprechende Winkel δ_b ist gleich $19,8 \pm 0,5^\circ$ (bezüglich eines Nomenklaturvorschlags für die Beschreibung der zweidimensionalen Gitter von GEV siehe Referenz 25). Die Indizierung der vom beschriebenen Gitter nicht erfaßten Reflexe gelang uns nicht. Sie müssen einer unbekannten Phase (oder mehreren) von untergeordneter Bedeutung zugeordnet werden.

Multipliziert man die Fläche des zweidimensionalen Intercalatgitters mit der weiter oben berechneten Intercalatschichtdicke d_F , so ergibt sich ein Volumen von $95,5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Vergleicht man diesen Wert mit dem Volumen von $79,8 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, das man erhält, wenn man den Rauminhalt der Elementarzelle des freien Quecksilberdichlorids durch die Anzahl der in dieser Elementarzelle enthaltenen HgCl_2 -Moleküle (vier) [26] teilt, so ergibt sich, daß eine Elementarzelle des Intercalatgitters ein Molekül HgCl_2 enthält. Auf dieser Basis lassen sich die in Tab. I wiedergegebenen Intercalatgehalte berechnen. Ein Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt, daß die Verbindungen der dritten Stufe den theoretischen Gehalt erreichen, was für Metallchlorid-GEV eher ungewöhnlich ist [8, 27]. Auch die Minderbelegung der vierten Stufe ist nur gering.

Betrachtet man eine Projektion des Intercalatgitters auf eine Graphenschicht (Abb. 4), so scheint eine Kommensurabilität beider Gitter, wenn überhaupt, nur in der Richtung [110], einer der Diagonalen der Elementarzelle, und auch hier erst nach fünf-facher Wiederholung der Elementarmasche, vorhanden zu sein. Die Frage, ob die vorgeschlagene Kommensurabilität wirklich existiert, kann aufgrund der Unsicherheit bei der Gitterkonstantenbestimmung nicht endgültig entschieden werden (Abb. 4 wurde mit den folgenden Werten für die Gitterparameter erstellt: $a = 393 \text{ pm}$; $b = 408 \text{ pm}$; $\gamma = 108,8^\circ$; $\delta_a =$

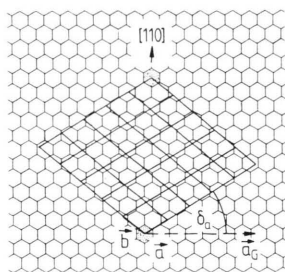


Abb. 4. Projektion mehrerer Elementarmaschen des schiefwinkligen zweidimensionalen Gitters des Intercalats auf eine Graphenschicht. Möglicherweise existiert in der Richtung $[110]$ eine Kommensurabilität des Intercalat- und des Graphitgitters.

$31,8^\circ$). Da in $\vec{a}$ - und $\vec{b}$ -Richtung keine Kommensurabilität gefunden wurde, ist ein wesentlicher strukturbestimmender Einfluß der hier für die Richtung $[110]$ vorgeschlagenen, möglichen Kommensurabilität nicht zu erwarten.

Die Diagonale der Elementarzelle in der Richtung $[110]$ hat eine Länge von 469 pm, ein Wert, der ebenso wie die Gitterkonstanten a und b (390 bzw. 412 pm) demjenigen der Gitterkonstanten a_0 des freien HgCl_2 von 423,5 pm [26] nahekommt. Entlang der $\vec{a}_0$ -Achse sind gegen diese Achse verkippte, praktisch lineare HgCl_2 -Moleküle aneinandergereiht. Da sich die Strukturen eingelagerter Metallchloride häufig eng an jene des freien Chlorids anlehnen, versuchten wir, diese Teilstruktur auf den eingelagerten Zustand zu übertragen und berechneten Intensitäten I_{hkl} mit nichtintegralem l für drei Strukturmodelle, in denen HgCl_2 -Moleküle entlang der $\vec{a}$ -Achse bzw. entlang der $\vec{b}$ -Achse bzw. entlang der Richtung $[110]$ aneinandergereiht sind. Für die Rechnungen nahmen wir eine Unterteilung der Intercalatschicht in drei Subschichten an, die einer „Sandwich“-Struktur (Cl–Hg–Cl) entlang der $\vec{c}$ -Achse entspricht. Den Abstand der äußeren Chlor-Subschichten von der mittleren Subschicht der Hg-Atome setzten wir auf 160 pm, einem verhältnismäßig großen Wert, der der ebenfalls recht großen Intercalatschichtdicke d_E Rechnung trägt. Die Intensitäten der $00l$ -Reflexe, aus denen prinzipiell eine Projektion der Intercalatschicht auf die $\vec{c}$ -Achse erhalten werden kann, stimmen qualitativ mit einer solchen Sandwich-Struktur überein. Genauere Aussagen werden durch die breite Mosaikverteilung, die eingelagerten Graphitkristallen eigen ist, behindert [28].

Abb. 5 zeigt die berechneten Intensitäten im Vergleich mit dem experimentellen Intensitätsmuster. Die Struktur, bei der die HgCl_2 -Moleküle entlang der Diagonalen aneinandergereiht sind, gibt die beste Annäherung. Wenn sich auf der Basis der Intensitäten auf monochromatischen Laue-Aufnahmen natürlich auch keine genauen positionellen Parameter für die Lage der Atome angeben lassen, so darf doch als gesichert gelten, daß die HgCl_2 -Moleküle entlang dieser Diagonalen angeordnet sind.

Die Sandwich-Struktur der Intercalatschicht bedingt, daß die linearen HgCl_2 -Moleküle mit den Graphenschichten einen Winkel bilden, der jenem sehr ähnlich ist, den die Moleküle des freien Quecksilber(II)-chlorids [26] zur $\vec{a}_0$ -Achse einnehmen. Es ist bemerkenswert, daß die Struktur des eingelagerten Zustands nicht nur das Strukturmotiv des freien Zustands (lineare Moleküle) übernimmt, sondern auch weitere Details des Baus des freien Chlorids nachahmt. Ähnliches wird im Falle der PdCl_2 -GEV beobachtet [21, 29]. In beiden Fällen wäre prinzipiell auch eine zu den Graphenschichten parallele Anordnung der Untereinheiten des Intercalats (lineare HgCl_2 -Moleküle, nicht gewinkelte $\text{Z}[\text{PdCl}_2]$ -Bänder) denkbar, wie sie z. B. im ICl-Graphit [19] verwirklicht ist.

Wie bereits am oben ausgeführten Vergleich zwischen dem Raum, der einem HgCl_2 -Molekül im in-

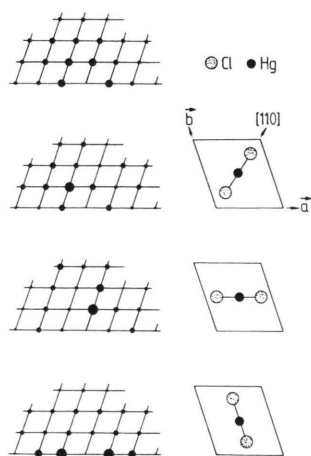


Abb. 5. Vergleich der experimentell beobachteten (oben) und für drei mögliche in-plane-Strukturen des Intercalats berechneten Intensitäten I_{hkl} (siehe Text). Die beste Übereinstimmung ergibt sich für jenes Modell, in dem die HgCl_2 -Moleküle entlang der Diagonalen $[110]$ angeordnet sind.

tercalierten bzw. freien Zustand zur Verfügung steht, erkennbar ist, ist die Struktur des eingelagerten Quecksilber(II)-chlorids verhältnismäßig locker gepackt. Sie sollte daher zu Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von Temperatur und Druck neigen. Tatsächlich zeigt die elektrische Leitfähigkeit entlang der $\vec{c}$ -Achse bei Drucken zwischen 4 und 6 kbar eine Anomalie [30]. Die Natur dieser Anomalie als strukturelle Umwandlung in der Intercalatschicht ist allerdings noch nicht erwiesen.

Wir versuchen nun die Frage zu klären, warum stets – unabhängig von der Synthesemethode – die beschriebene in-plane-Struktur gebildet wird. Zum Vergleich sei hier nochmals auf die bereits oben erwähnten GEV des AlCl_3 [7] und des BiCl_3 [8] hingewiesen, wo bei der Einlagerung über die Gasphase bereits geringe Unterschiede im Chlordruck die Ausbildung neuer in-plane-Strukturen nach sich ziehen. Die aus Einlagerungsversuchen in der Schmelze bei niedrigeren als den in Tab. I genannten Chlordrucken erhaltenen HgCl_2 -GEV wurden ebenfalls untersucht. Auch sie zeigen das Beugungsbild der Abb. 2. Auch die Ergebnisse der – in der Einleitung erwähnten – analogen Studie am ZnCl_2 -Graphit kontrastieren stark mit dem hier erhaltenen Resultat: Nach Methode A bzw. B hergestellte ZnCl_2 -GEV zeigen zwar ein identisches Beugungsbild. Erfolgt die Einlagerung aber aus einer ZnCl_2/KCl -Schmelze oder nach Methode D, so werden jeweils unterschiedliche Beugungsbilder beobachtet [21].

Entscheidend für die Frage, ob unter verschiedenen Bedingungen bzw. nach verschiedenen Methoden hergestellte Verbindungen dieselbe in-plane-Struktur besitzen, sind im wesentlichen die beiden folgenden Punkte: (i) Wie stabil ist die Struktur im Vergleich zu anderen möglichen Strukturen? (ii) Kann die Struktur wechselnde Chlorüberschüsse „verkräften“?

Die relative Stabilität der in dieser Arbeit beschriebenen HgCl_2 -Intercalatstruktur kann durch die dem freien Zustand recht ähnliche Anordnung der

HgCl_2 -Moleküle erklärt werden. Die dominierende Intercalatstruktur der ZnCl_2 -GEV, die nach Methode A bzw. B hergestellt wurden, ist hingegen prinzipiell instabil [21], was die Ausbildung anderer Strukturen bei Anwendung anderer Darstellungsmethoden erklärt. Bezüglich der Variation des Chlorüberschusses, der bei den nach verschiedenen Methoden dargestellten HgCl_2 -GEV bzw. nach unterschiedlichen Reaktionsdauern der nach Methode D hergestellten Proben sicherlich unterschiedlich groß sein dürfte, ist möglicherweise die Existenz einer weiteren Phase (oder mehrerer) von Bedeutung, der die nicht erklärten Reflexe des Beugungsmusters (siehe Abb. 3) zugeordnet werden müssen. Die beschriebene HgCl_2 -Intercalatstruktur scheint keinen Chlorüberschuß, z. B. in Form von Chlorokomplexen, zuzulassen. Enthält aber die weitere Phase einen bedeutenden Anteil an Chlorokomplexen (z. B. HgCl_3^- oder HgCl_4^{2-}) so würde unterschiedlich großen Chlorüberschüssen durch den jeweiligen Anteil der beiden Phasen am gesamten Intercalatgehalt Rechnung getragen. Ähnliche Gründe wurden als Erklärung für die Mehrphasigkeit von GaCl_3 -GEV [31] und auch AlCl_3 -GEV [7] angeführt, obwohl die Verhältnisse im letzteren Fall wesentlich komplizierter sind. Es sei erwähnt, daß bei einer Reihe von eingelagerten Metallchloriden [15] mit zweidimensional vernetzter Schichtstruktur der Chlorüberschuß seinen Ausdruck durch Nichtbesetzung von Metallpositionen (Metalldefizit statt Chlorüberschuß) [32, 33] oder durch die Anlagerung von Chlorid-Ionen an die Ränder der Intercalatinself erhält [27, 34, 35], wodurch die in-plane-Struktur des Intercalates auch bei variierendem Chlorüberschuß erhalten bleiben kann.

Wir danken Herrn H.-P. Eickhoff für die Synthese der in Quecksilber(II)-chlorid/Alkalimetallchlorid-Schmelzen hergestellten GEV. Einer der Verfasser (P. B.) ist der Studienstiftung des Deutschen Volkes für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

- [1] E. Stumpp, *Mat. Sci. Eng.* **31**, 53 (1977).
- [2] W. Rüdorff, E. Stumpp, W. Spriessler und F. W. Siecke, *Angew. Chem.* **75**, 130 (1963).
- [3] Mit dem Ausdruck „Graphenschicht“ für die Kohlenstoffschichten in Graphit-Einlagerungsverbindungen folgen wir einem Nomenklaturvorschlag von H. P. Boehm, R. Setton und E. Stumpp, *Synth. Met.* **11**, 363 (1985).
- [4] E. Stumpp, in D. Guerard und Ph. Lagrange (Herausg.): *International Colloquium on Layered Compounds*, S. 41, Pont-a-Mousson (Frankreich) (1988).
- [5] K. Klink und E. Stumpp, *Synth. Met.* **7**, 142 (1983).
- [6] E. Stumpp, K. Klink und C. Ehrhardt, *Ext. Abstracts der 17th Biennial Conference on Carbon*, S. 53, Lexington, Kentucky (USA) (1985).
- [7] P. Behrens, U. Wiegand und W. Metz, *Ext. Abstracts Carbon* **86**, 502, Baden-Baden (1986).
- [8] P. Behrens, V. Woebs, K. Jopp und W. Metz, *Carbon* **26**, 641 (1986).
- [9] R. Clarke, M. Elzinga, J. N. Gray, H. Homma, D. T. Morelli, M. J. Winokur und C. Uher, *Phys. Rev.* **B26**, 5250 (1982).
- [10] L. Salamanca-Riba, G. Roth, J. M. Gibson, A. R. Kortan, G. Dresselhaus und R. J. Birgeneau, *Phys. Rev.* **B33**, 2738 (1986).
- [11] G. Wortmann, F. Godler, B. Perscheid, G. Kaindl und R. Schlögl, *Synth. Met.* **26**, 109 (1988).
- [12] A. W. S. Johnson, *Acta Cryst.* **23**, 770 (1967).
- [13] P. C. Chow, M. Suzuki und H. Zabel, *Ext. Abstracts der 17th Biennial Conference on Carbon*, S. 200, Lexington, Kentucky (USA) (1985).
- [14] J. A. Turnbull und W. T. Eeles, *Proc. 2nd Conf. Ind. Carbons and Graphite (1965)*, Soc. Chem. Industry, S. 173 (1966).
- [15] P. Behrens und W. Metz, in M. S. Dresselhaus (Herausg.): *Intercalation in Layered Materials*, Nato ASI Series, Serie B: Physik, Band 148, S. 229, Plenum Press, New York (1986).
- [16] N. E. Nadi, M. Lelaurain, A. Herold und F. Rousseaux, *Synth. Met.* **23**, 75 (1988).
- [17] R. Moret, in M. S. Dresselhaus (Herausg.): *Intercalation in Layered Materials*, Nato ASI Series, Serie B: Physik, Band 148, S. 185, Plenum Press, New York (1986).
- [18] T. Kobayashi, H. Kurata und N. Ujeda, *J. Phys. Chem.* **90**, 2231 (1986).
- [19] G. Wortmann, W. Krone, G. Kaindl und R. Schlögl, *Synth. Met.* **23**, 139 (1988).
- [20] P. Behrens, H. Beuthien, H.-P. Eickhoff, W. Metz und W. Niemann, *Synth. Met.* **23**, 95 (1988).
- [21] P. Behrens, Dissertation, Hamburg (1988).
- [22] P. Behrens und W. Metz, in Vorbereitung.
- [23] D. Hohlwein und W. Metz, *Z. Krist.* **139**, 279 (1974).
- [24] W. Metz und D. Hohlwein, *Carbon* **13**, 84 (1975); *ibid.* S. 87.
- [25] P. Behrens und W. Metz, *Synth. Met.* **23**, 81 (1988).
- [26] R. W. G. Wyckoff: *Crystal Structures*, Band 1, 2. Ausgabe, Interscience Publ., New York (1963).
- [27] F. Baron, S. Flandrois, C. Hauw und J. Gaultier, *Solid State Commun.* **47**, 759 (1982).
- [28] J. Ehrich und W. Metz, Abstract der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Karlsruhe (1988), *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* (4/1988), M 6.3; J. Ehrich und W. Metz, angenommener Beitrag zum International Symposium on Graphite Intercalation Compounds, Berlin (1989), erscheint in *Synth. Met.*
- [29] P. Behrens, J. Ehrich, W. Metz und W. Niemann, angenommener Beitrag zum International Symposium on Graphite Intercalation Compounds, Berlin (1989), erscheint in *Synth. Met.*
- [30] O. E. Andersson, P. Behrens und B. Sundqvist, angenommener Beitrag zum International Symposium on Graphite Intercalation Compounds, Berlin (1989), erscheint in *Synth. Met.*
- [31] N. E. Nadi, M. Lelaurain, A. Herold und F. Rousseaux, *Synth. Met.* **23**, 75 (1988).
- [32] A. Herold, in F. Levy (Herausg.): *Intercalation in Layered Materials*, Band 6 der Reihe *Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*, S. 353, Reidel, Dordrecht (Holland) (1979).
- [33] G. K. Wertheim, P. M. Th. M. van Attekum, H. J. Guggenheim und K. E. Clements, *Solid State Commun.* **33**, 809 (1980).
- [34] S. Flandrois, J. M. Masson, J. C. Rouillon, J. Gaultier und C. Hauw, *Synth. Met.* **3**, 1 (1981).
- [35] G. K. Wertheim, *Solid State Commun.* **38**, 633 (1981).