

sondern erst bei Konzentrationen ≥ 2 M und pH-Werten < 0 . Hier liegt folglich die Grenze für die Entstehung von Trichromat-Ionen. Erstaunlich ist die Übereinstimmung mit den Messungen von MARTENS und CARPENI¹², die diese Grenze bei 1,5 M feststellten. $\nu_s(\text{CrO}_2)$ ist gegenüber dem festen Zustand um $20-30 \text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. Tab. 1), nähert sich jedoch mit zunehmender Konzentration der Festkörperfrequenz. Interessant ist ein Vergleich mit dem Raman-Spektrum der Mutterlauge, aus der das untersuchte Kaliumtrichromat auskristallisierte. Auch die zurückbleibende Lösung enthält demnach noch große Mengen an Trichromat-Ionen.

Über ein mögliches Auftreten von Tetrachromat-Ionen in konzentrierten CrO_3 -Lösungen läßt sich den Raman-Spektren nichts entnehmen: Ein linear

fortgesetztes $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ -Ion würde gegenüber dem Trichromat eine weitere, über eine Sauerstoffbrücke verknüpfte $-\text{CrO}_2$ -Gruppe enthalten und sollte damit ungefähr – von Aufspaltungen und Kopplungen abgesehen – die gleichen Frequenzen aufweisen wie $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$. Nach den Untersuchungen von MARTENS und CARPENI¹² sollen Tetrachromat-Ionen erst bei CrO_3 -Konzentrationen $> 7,5$ M existent sein.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Der Existenzbereich von Trichromat-Ionen liegt in angesäuerten Dichromatlösungen bei $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Konzentrationen ≥ 3 M und pH-Werten < 0 , in CrO_3 -Lösungen bei Konzentrationen ≥ 2 M, pH < 0 .

Der Akademie der Wissenschaften zu Göttingen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für Unterstützung.

Zur Existenz von Kaolinit-Hydraten

K.-J. RANGE, A. RANGE und ARMIN WEISS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **23 b**, 1144–1147 [1968]; eingegangen am 4. März 1968)

Beim Auswaschen von Hydrazin-Kaolinit mit Wasser bildet sich ein Kaolinit-Hydrat mit einem Schichtabstand von $10,04 \text{ \AA}$. Das Wasser läßt sich wie bei hydratisiertem Halloysit durch Äthylenglykol ersetzen. Hinsichtlich der Stabilität der Hydrate lassen sich die Kaoline in drei Gruppen aufteilen.

Die Fähigkeit des Halloysits, im Gegensatz zu Kaolinit ein bei niederen Temperaturen und hohen Wasserdampf-Partialdrücken stabiles Hydrat der Zusammensetzung $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (Endellit) zu bilden, ist schon seit längerer Zeit bekannt¹. Das Zwischenschichtwasser bedingt im Endellit einen Schichtabstand von $10,0-10,1 \text{ \AA}$, der sich beim Verwittern an trockener Luft oder beim Erwärmen auf 60°C auf etwa $7,5-7,3 \text{ \AA}$ erniedrigt². Die Rehydratation des dehydratisierten Halloysits gelingt in direkter Reaktion nicht. Sie kann aber auf dem Umweg über Halloysit-Einlagerungsverbindungen erreicht werden^{3,4}. Wäscht man Hydrazin-Halloysit oder Kaliumacetat-Halloysit erschöpfend mit Wasser

aus, erhält man stets die hydratisierte Form mit einem Schichtabstand von $10 \text{ \AA}$.

Wegen der strukturellen Ähnlichkeit von Halloysit und Kaolinit wurde mehrfach versucht, ein dem Endellit analoges Kaolinit-Hydrat darzustellen. Die Erfahrungen mit Halloysit legten es nahe, hierbei ebenfalls von Schicht-Einlagerungsverbindungen auszugehen. WADA³ sowie MILLER und KELLER⁵ erhielten beim Auswaschen von Kaliumacetat-Kaolinit mit Wasser stets den Ausgangskaolinit mit einem Schichtabstand von etwa $7,2 \text{ \AA}$ zurück und schlugen vor, das unterschiedliche Auswaschverhalten von Kaliumacetat-Halloysit und -Kaolinit bei der Analyse von Kaolinit-Halloysit-Gemengen auszunutzen.

¹ U. HOFMANN, K. ENDELL u. D. WILM, Angew. Chem. **47**, 539 [1934]; vgl. auch die Literaturzusammenstellung bei U. HOFMANN, S. MORCOS u. F. W. SCHEMBRA, Ber. dtsch. keram. Ges. **39**, 474 [1962].

² E. KEMPCKE, F. ENDTER u. U. HOFMANN, Sprechsaal Keram., Glas, Email **82**, 59 [1949]; G. RUESS, Mh. Chem. **76**, 168 [1946].

³ K. WADA, Amer. Mineralogist **46**, 78 [1961].

⁴ A. WEISS u. J. RUSSOW, Proc. Int. Clay Conf., Vol. II, p. 69, Stockholm 1963.

⁵ W. D. MILLER u. W. D. KELLER, Clays and Clay Minerals, Proc. Nat. Conf. **12**, 244 [1963].

Später fanden DEEDS, VAN OLPHEN und BRADLEY^{6,7} sowie WADA⁸ beim Auswaschen der Kaliumacetat-Einlagerungsverbindung von Nakrit, einer polytypen Modifikation des Kaolinit, einen Schichtabstand von 8,4 Å, den sie einem Nakrit-Hydrat zuordneten. Den gegenüber Endellit um 1,6 Å niedrigeren Schichtabstand deuteten sie durch die Annahme, daß die zwischen den Silicat-Schichten liegenden Wassermoleküle teilweise in die offenen Sechseringe der Tetraederschicht eintauchen. Da derartige Auswaschprodukte nur bei Nakrit, nicht aber bei Dickit und Kaolinit gefunden wurden, wurde weiterhin angenommen, daß die Stabilität der 8,4 Å-Hydrate entscheidend von der geometrischen Anordnung der Silicatschichten in den einzelnen Polytypen abhängt.

WEISS und ROLOFF⁹ fanden, daß sich der Schichtabstand von Harnstoffkaolinit (10,7₂ Å), der aus einem wenig fehlgeordneten Kaolinit dargestellt worden war, beim Auswaschen mit Eiswasser bei 0 °C nur auf 10,1 Å erniedrigte, auch wenn mehr als 80% des Harnstoffs ausgewaschen waren. Offensichtlich kann hier ein dem hydratisierten Halloysit entsprechendes Kaolinit-Hydrat durch geringe Mengen Harnstoff stabilisiert werden. Dieses Hydrat ist jedoch wenig stabil. Der Schichtabstand erniedrigt sich bei Raumtemperatur auf ca. 8,4 Å. Verringert man den Harnstoffgehalt durch weiteres Auswaschen bei 0 °C, so bricht der Schichtabstand bereits bei dieser Temperatur auf ca. 8,4 Å und bei Raumtemperatur auf ca. 7,3 Å zusammen. Wäscht man die Harnstoff-Einlagerungsverbindungen von ursprünglich stark fehlgeordneten Kaolinen aus, findet man auch bei Zimmertemperatur oft einen Schichtabstand von 8,2–8,8 Å^{10,11}, selbst wenn der Restgehalt an Harnstoff weniger als 0,1 Gewichtsprozent beträgt.

Wir fanden nun, daß man Endellit-analoge Kaolinit-Hydrate mit einem Schichtabstand von 10 Å erhalten kann, wenn man nicht die Kaliumacetat- oder Harnstoff-, sondern die Hydrazin-Einlagerungsverbindungen mit Wasser auswäscht. Zu deren Darstellung werden 500 mg Kaolin oder Ton mit 5 ml Hydrazinhydrat (63%) in einer Ampulle eingeschmolzen und bei 65 °C 7 Tage lang zur Reaktion gebracht, um einen maximalen Umsetzungsgrad zu

erreichen. Nach dem Abkühlen und Absaugen des überstehenden Hydrazinhydrats wird das feuchte Reaktionsprodukt mehrmals mit jeweils frischem Wasser verrührt, einige Zeit stehengelassen und abdekantiert. Der Auswaschvorgang kann unter Umständen einige Tage dauern. Er hängt in erster Linie von der Beschaffenheit des eingesetzten Kaolins ab. Bei einer Untersuchung verschiedener Kaoline wurden die Reaktionsprodukte durch Debye-Scherrer-Aufnahmen unter Wasser, in lufttrockenem Zustand sowie nach Trocknung bei 150 °C charakterisiert. Wie die Ergebnisse in der Tab. 1 zeigen, konnten mehrere Reaktionstypen festgestellt werden.

Probe	des Ausgangs- präparates	Schichtabstand [Å] des reaktionsfähigen Anteils nach dem Auswaschen der Hydrazin-Einlagerungs- verbindung		
		nach		
		unter Wasser	luft- trocken	Trock- nung bei 150°
Kaolin IS (Dorfner)	7,16	7,20	7,18	7,16
	7,17	7,28	7,21	7,13
Georgia Kaolin, moderately ordered				
Kaolin v. Zettlitz	7,13	{10,0 ₂ } {7,20}	7,20	7,14
Hydrite PX	7,17	{10,0 ₃ } {7,20}	7,17	7,14
Ball Clay (Probe von J. A. Pask)	7,15	10,0 ₀	7,20	7,14
Georgia Kaolin, poorly ordered	7,18	10,0 ₄	7,23	7,15
Buchtal-Ton	7,13	10,0 ₄	7,23	7,15
Frantex B	7,28	10,0 ₀	7,33	7,23
Hydrite MP	7,13	{10,2scharf} {8 diffus}	7,22	7,14
Fireclay (Probe von J. A. Pask)	7,25	{10,2scharf} {8 diffus}	7,32	7,26
Halloysit v. Nagano	{10,0} {7,5}	10,0 ₀	7,60	7,27

Tab. 1. Schichtabstände (Å) von Kaoliniten und Halloysit nach dem Auswaschen der Hydrazin-Einlagerungsverbindung mit Wasser.

Die Kaoline der ersten Gruppe zeichnen sich durch verhältnismäßig geringe Fehlordnung aus. Sie liefern nach dem Auswaschen den Ausgangskaolin

⁶ H. VAN OLPHEN u. C. T. DEEDS, Proc. Int. Clay Conf., Vol. II, p. 380, Stockholm 1963.

⁷ C. T. DEEDS, H. VAN OLPHEN u. W. F. BRADLEY, Proc. Int. Clay Conf., Vol. II, p. 183, Jerusalem 1966.

⁸ K. WADA, Amer. Mineralog. 50, 924 [1965].

⁹ A. WEISS u. G. ROLOFF, unveröffentlicht.

¹⁰ A. WEISS, Angew. Chem. 73, 736 [1961].

¹¹ A. WEISS, K.-J. RANGE, H. LECHNER u. W. THIELEPAPE, Proc. Int. Clay Conf., Vol. II, p. 8, Jerusalem 1966.

mit einem leicht erhöhten Schichtabstand zurück. Hierbei tritt in den ersten Stadien des Auswaschprozesses eine sehr verwaschene Interferenz mit einem d -Wert von etwa $8 \text{ \AA}$ auf, die einem statistischen Mittelwert entspricht. Nach dem Trocknen bei 150°C sind alle (001)-Interferenzen wieder scharf; der Schichtabstand ist auf den alten Wert von $7,2 \text{ \AA}$ zurückgegangen.

Die zweite Gruppe enthält Kaoline mit mittlerer bis starker Fehlordnung, die z. T. nicht mehr quantitativ mit Hydrazin reagieren. Nach dem Auswaschen mit Wasser liegt der reaktionsfähige Anteil als Hydrat mit einem Schichtabstand von $10,0 \text{ \AA}$ vor. Dieses ist unter Wasser selbst bei 65° längere Zeit stabil. Beim Trocknen an der Luft wird das Zwischenschichtwasser dagegen abgegeben, der resultierende Schichtabstand liegt im allgemeinen zwischen $7,2$ und $7,3 \text{ \AA}$ und geht auch nach Trocknung bei 150°C nicht immer auf den Ausgangswert zurück. Behandelt man diese Kaolinit-Hydrate mit Äthylenglykol, erhält man wie beim Endellit eine Schichtaufweitung auf $10,8 \text{ \AA}$.

Das Auswaschverhalten der dritten Gruppe ist unübersichtlicher: Hier tritt nach Behandlung mit Wasser eine scharfe Interferenz bei $10,2 \text{ \AA}$ neben einer sehr breiten und verwaschenen Interferenz bei etwa $8 \text{ \AA}$ auf. Beide bleiben unter Wasser auch nach längerer Lagerung erhalten. Sie deuten darauf hin, daß die Ausgangspräparate nicht einheitlich sind und lassen vermuten, daß in diesen Fällen stärkere Unterschiede zu den übrigen Vertretern der Kaolinitgruppe bestehen.

Eine vierte Gruppe umfaßt diejenigen Kaoline, die mit Hydrazin keine Einlagerungsverbindung geben. Sie können daher auch keine Hydrate bilden und sind hier nicht näher abgehandelt. Einen besonders hohen Anteil aus dieser Gruppe findet man in Frantex B, Buchtal-Ton und anderen Fireclays.

Bei unseren bisherigen Untersuchungen haben wir nur die Vertreter der ersten Gruppe rein aufgefunden. Vertreter der anderen Gruppen treten jeweils in Gemengen auf.

Zum Vergleich sind in Tab. 1 auch die Werte für einen Halloysit mit aufgenommen, der ursprünglich

als Gemenge der $7 \text{ \AA}$ - und $10 \text{ \AA}$ -Form vorlag. Interessanterweise ist die Stabilität des über die Hydrazin-Einlagerungsverbindung dargestellten Hydrates geringer als die des ursprünglich vorliegenden: Während dieses sich auch nach jahrelanger Lagerung bei Zimmertemperatur nur teilweise in die $7 \text{ \AA}$ -Form umgewandelt hatte, gibt das über die Hydrazin-Einlagerungsverbindung erhaltene sein Zwischenschichtwasser bereits beim Eintrocknen an der Luft ab.

Alle Beobachtungen sind zwanglos zu deuten mit der Annahme, daß die Kaolinminerale in Reihen mit unterschiedlicher Intercalations-Fehlordnung vorliegen^{*11}. Je höher der diadoche Ersatz ist, desto schwieriger erfolgt die Bildung der Einlagerungsverbindung, desto stabiler ist aber das beim Auswaschen der eingelagerten Verbindung gebildete Hydrat. Ursache hierfür ist das Hydratationsbestreben dieser Kationen. In der Einlagerungsverbindung mit Hydrazin können die zum Ladungsausgleich gebundenen Kationen durch Hydraziniumkationen ersetzt werden. Deren Hydratationsbestreben ist gering. Aus diesem Grunde ist der hydratisierte Halloysit, der über die Hydrazin-Einlagerungsverbindung gewonnen wurde, weniger stabil als der hydratisierte Halloysit im natürlichen Zustand. Mit Kaliumionen als Zwischenschichtkationen wird der Schichtabstand auch unter Wasser erniedrigt, weshalb der Kaliumacetat-Kaolinit kein reines Hydrat bildet. Daß Kaliumionen das Gitter nicht nur bei Vermiculit, sondern auch bei Kaolinit kontrahieren, zeigen die Schichtabstände der Alkalihalogenid-Kaolinite¹² (Tab. 2).

	Cl [⊖]	Br [⊖]	J [⊖]
Li [⊕]	10,18	10,60	11,15
Na [⊕]	10,13	10,75	11,72
K [⊕]	10,05	10,37	10,83
NH ₄ [⊕]	10,29	10,65	11,40
Rb [⊕]	10,1	10,6	11,1
Cs [⊕]	10,3	10,8	—

Tab. 2. Schichtabstände ($\text{\AA}$) von Alkalihalogenid-Kaolinit.

Ähnlich wie Kaliumionen wirken auch die Ammoniumionen, die bei der Hydrolyse des Harnstoff-Kaolinit entstehen.

* Als Intercalations-Fehlordnung wird hier eine Gitterstörung bezeichnet, die durch den statistischen Einbau von Kationen oder Neutralkmolekülen in den Schichtzwischenraum bedingt wird. Sie unterscheidet sich von der Translationsfehlordnung dadurch, daß die Schichten nicht statistisch um konstante Beträge der b - oder a -Achse verschoben

sind, sondern nur im Nahbereich der zwischengelagerten Bausteine versetzt bzw. verzerrt sind.

** Die Untersuchungen wurden über die Deutsche Keramische Gesellschaft durch die AIF gefördert.

¹² A. WEISS, W. THIELEPAPE U. H. ORTH, Proc. int. Clay Conf., Vol. I, p. 277, Jerusalem 1966.

Es muß aber damit gerechnet werden, daß die Acidität der OH-Gruppen unabhängig von einem diadochen Ersatz auch durch die Translationsfehlordnung beeinflusst wird und daher vom Fehlordnungsgrad abhängige, unterschiedliche Mengen von Hydrazin kationisch gebunden werden. Da Hydra-

ziniumionen im Gegensatz zu Kalium- und Ammoniumionen nicht spezifisch gebunden werden und daher das Gitter nicht kontrahieren, könnte das unterschiedliche Verhalten von Kaliumacetat- und Harnstoff-Kaolinit einerseits und von Hydrazin-Kaolinit andererseits auch hierdurch bedingt sein.

Über Metalltrifluorphosphin-Komplexe XXII¹

Substitutions-Reaktionen von Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(O) mit Donatorverbindungen von Elementen der 5. Hauptgruppe

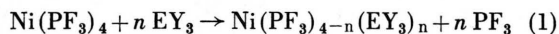
TH. KRUCK, K. BAUR, K. GLINKA und M. STADLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln

(Z. Naturforschg. **23 b**, 1147—1156 [1968]; eingegangen am 30. März 1968)

Bei Umsetzungen von Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(O) mit N-Donatoren können nur mit zweizähligen Stickstoffliganden ($L_2 = 2,2'$ -Dipyridyl, 1,10-Phenanthrolin) isolierbare Derivate erhalten werden, nämlich die kristallinen, orangeroten und in Lösung instabilen Disubstitutionsprodukte $Ni(PF_3)_2L_2$. Hingegen gelangt man mit den einzähligen Donatoren $E(C_6H_5)_3$ ($E = P, As, Sb$) zu farblosen und auch in Lösung stabilen, kristallinen Substitutionsverbindungen $Ni(PF_3)_{4-n}[E(C_6H_5)_3]_n$ ($n = 1$ und 2). Ein schrittweiser Ersatz der Phenylgruppen im $P(C_6H_5)_3$ gegen Chlor läßt Tri- $[P(C_6H_5)_2Cl]$ und Tetrasubstitution $[P(C_6H_5)Cl]_4$, PCl_5 zu. Die Verbindungen werden an Hand ihrer IR- und Massenspektren charakterisiert. Vollständige massenspektrometrische Abbaumechanismen können nur vom Nickeltrifluorphosphin und seinen Monosubstitutions-Produkten aufgestellt werden. Die Abstufung des Donatorvermögens der Substituenten wird IR-spektroskopisch aufgezeigt.

In Fortführung unserer Arbeiten über die Substitutionsreaktionen von Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(O)² wurde nun ganz allgemein sein Reaktionsverhalten gegenüber Verbindungen der dreibindigen Elemente der 5. Hauptgruppe, EY_3 , näher untersucht. Wie weit diese σ -Donatoren befähigt sind, gemäß



PF_3 -Gruppen zu substituieren und welche elektronischen Verschiebungen sie hervorrufen, sollte nicht nur vom Donatoratom E abhängen, sondern auch von den Resten Y. Deshalb war es interessant, das Substitutionsvermögen vergleichbarer Verbindungen der Elemente der 5. Hauptgruppe gegenüber Nickeltrifluorphosphin zu prüfen. Gleichzeitig erschien es als wesentlich, durch Variation der Reste Y deren Einfluß auf die Donatorfähigkeit des Substituenten zu untersuchen.

1. Reaktionen mit Stickstoff-Donatoren

Ammoniak und primäre Amine eignen sich nicht als Substituenten, da bei ihrer Einwirkung auf $Ni(PF_3)_4$ die Fluoratome gegen NH_2 - bzw. NHR-Gruppen ausgetauscht werden und die entstandenen, nicht isolierbaren Derivate schnell zu hochviskosen oder festen Produkten polymerisieren³. Gezielte Fluoraustauschreaktionen mit sekundären Aminen sind derzeit im Gange. Hingegen stellte bereits WILKINSON⁴ bei der erstmaligen Charakterisierung von Tetrakis(trifluorphosphin)-nickel(O) fest, daß sich der Komplex in kaltem Pyridin mäßig löst und beim Erwärmen eine grüngelbe Lösung entsteht. Er vermutete ein Substitutionsprodukt, das jedoch nicht isoliert werden konnte.

Beim Erwärmen von Pyridin und Nickeltrifluorphosphin beobachtet man ab 30° an der Phasengrenzfläche der beiden farblosen, nicht mischbaren

¹ XI. Mitt.: TH. KRUCK u. K. BAUR, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

² TH. KRUCK u. K. BAUR, Chem. Ber. **98**, 3070 [1965].

³ F. SEEL, K. BALLREICH u. R. SCHMUTZLER, Chem. Ber. **94**, 1173 [1961].

⁴ G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5501 [1951].