

## Ein neuer anorganischer Faserkristall.

(Ein Beitrag zu den Gesetzen der Fasertextur.)

Von

L. Ebert und R. Fiala.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Bei der Untersuchung des Systems  $\text{Na}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O}^1$  wurde festgestellt, daß der wohldefinierte, über einen weiten Bereich beständige Bodenkörper  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zusätzlich bis zu etwa 0,4 Mole  $\text{Na}_2\text{S}$  aufnimmt, wenn die damit im Gleichgewicht befindliche Lösung mehr als 12%  $\text{Na}_2\text{S}$  und mehr als 24%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  enthält.

Über die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls  $\text{Na}_{2,8}\text{Sb}_4\text{S}_{7,4} \cdot aq$  lassen sich noch keine ganz exakten Angaben machen. Einerseits ist der Bodenkörper infolge seiner abnormen Feinheit sehr schwer von der Lösung zu trennen, andererseits wird er durch Wasser und Licht verändert. Somit konnte nur die Restmethode<sup>2</sup> angewendet werden, die aber in diesem Falle — weil der Rest auch bei stärkster Zentrifugierung noch relativ viel Lösung zurückhält — auch nicht sehr genau sein kann. Die angegebene Formel ist also nur ungefähr richtig; sie soll den maximalen Grenzwert der Aufnahmefähigkeit des Bodenkörpers  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  für überschüssiges  $\text{Na}_2\text{S}$  angeben. Der Wassergehalt ist gleichfalls noch unsicher. Die am Tripelpunkt mit dem  $\text{Na}_2\text{S}$ -reichsten Mischkristall und dem wohldefinierten benachbarten Bodenkörper der Bruttoformel  $\text{NaSbS}_2$  im Gleichgewicht befindliche Lösung hat die Zusammensetzung: 18,4%  $\text{Na}_2\text{S}$ ; 31,5%  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . —

Der Mischkristall unterscheidet sich bereits makroskopisch von der reinen Verbindung  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , und zwar um so stärker, je höher der  $\text{Na}_2\text{S}$ -Gehalt ist. Die reine Verbindung ist *ziegelrot* und seidenglänzend;

<sup>1</sup> Wird in den Mh. Chem. erscheinen.

<sup>2</sup> F. A. H. Schreinemakers, Z. physik. Chem. **11**, 81 (1893); **55**, 73 (1906).

je konzentrierter die Lösung und je  $\text{Na}_2\text{S}$ -reicher damit der Mischkristall wird, desto mehr verliert der Bodenkörper zuerst seinen Glanz, wird dann dunkler und schließlich schmutziggelblich.

Noch deutlicher zeigt diesen Übergang die mikroskopische Betrachtung: Reines  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert in Nadeln, die sich meist zu  $\frac{1}{2}$  Bündeln aneinanderlagern (Abb. 1). Abb. 2 zeigt an einem Mischkristallpräparat mit mittlerem  $\text{Na}_2\text{S}$ -Gehalt schon das Übergangsstadium zum Faserkristall: Die Nadeln beginnen gekrümmte Aggregationen zu bilden, wobei die Krümmung anscheinend dadurch zustande kommt, daß sich einzelne gerade Glieder unter einem bestimmten Winkel

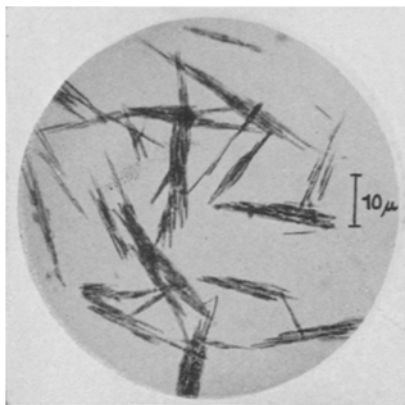


Abb. 1.  $\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{S}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  (800fach).

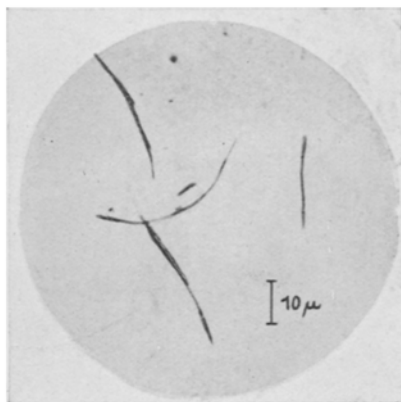


Abb. 2. Mischkristall von mittlerem  $\text{Na}_2\text{S}$ -Gehalt (600fach).

aneinanderketten. In Abb. 3 ist ein Präparat mit maximalem  $\text{Na}_2\text{S}$ -Gehalt — also der gesättigte Mischkristall — wiedergegeben. Bei 400facher Vergrößerung (Abb. 3a) erscheinen die meisten Kristalle halbkreisförmig, mit fast gleichem Krümmungsradius. 1000fache Vergrößerung mit Immersion (Abb. 3b) läßt jedoch erkennen, daß es außer den in Abb. 3a gut sichtbaren, relativ dicken Kristallfäden auch noch weit dünnere, teilweise noch stärker gekrümmte Kriställchen gibt.

Da offensichtlich die feinere Textur der „gekrümmten Kristalle“ im Lichtmikroskop nicht mehr aufgelöst wird, wurden sie mit dem Elektronenmikroskop untersucht<sup>3</sup>. Abb. 3c zeigt, daß die Kristalle aus sehr feinen Fasern aufgebaut sind, deren feinste noch erkennbare einen Durchmesser von zirka 100 Å aufweisen dürften.

<sup>3</sup> Die übermikroskopischen Aufnahmen wurden mit liebenswürdiger Genehmigung von Herrn Prof. *Strebinger* am Institut für analyt. u. anorg. Chemie der Techn. Hochschule Wien von Herrn Dr. *Orth* ausgeführt. Hierfür sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

II. Über den Gitteraufbau dieser Faserkristalle kann ohne Röntgenstrukturanalyse natürlich nichts ausgesagt werden. Immerhin besteht eine höchst bemerkenswerte Analogie zu den Verhältnissen bei den

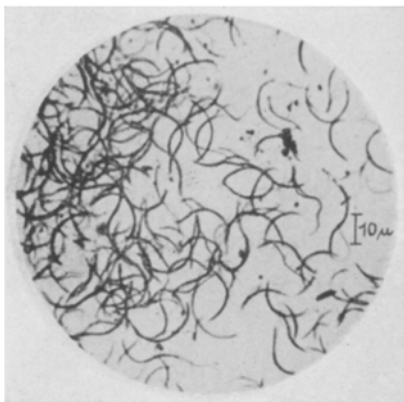


Abb. 3a. Gesättigter Mischkristall (400fach).

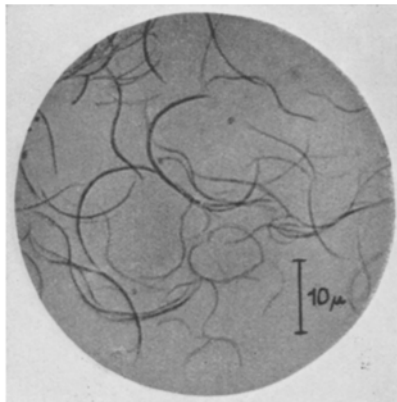


Abb. 3b. Gesättigter Mischkristall (1000fach).

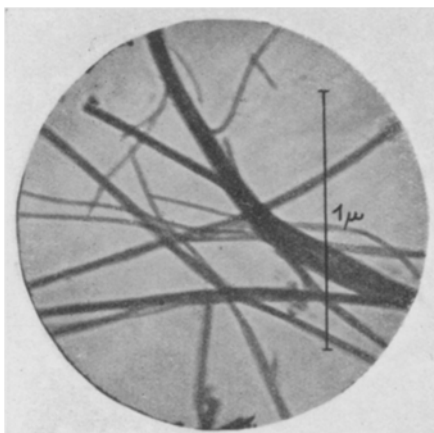


Abb. 3c. Gesättigter Mischkristall (36000fach).

Silikaten, deren Aufbau weitgehend geklärt ist. Diese Analogie läßt sich am deutlichsten mit Hilfe der kürzlich empfohlenen Systematik von Isopolykomplexen<sup>4</sup> erkennen. Abb. 4 (welche der Abb. 3 dieser Arbeit entspricht) stellt die Systeme der Thioantimonite und der Silikate dar. In dem Streifen zwischen der schraffierten Grenze — die für die folgenden maximalen Koordinationszahlen gilt: Sb = 3, Si = 4, S und

<sup>4</sup> L. Ebert, Mh. Chem., Pauli-Festheft 81, 61 (1950).

$O = 2$  — und der Polgeraden  $m$  liegen alle Anionen, die *nur* als *begrenzte Komplexe* oder als Inselnien vorkommen können, zu denen es also keine Polymeren gibt. Von rechts herkommend sind in beiden Systemen die auf den Geraden  $m$  liegenden Komplexe die schwefel- und sauerstoffreichsten Anionen, bei denen zuerst bei konstanter Zusammensetzung (und konstanter spezifischer, das heißt auf ein Zentralatom bezogener Ladung) die Existenz von kleinen bis zu beliebig großen Ringsystemen möglich ist. Bekannte Beispiele für solche Systeme sind bei den Silikaten

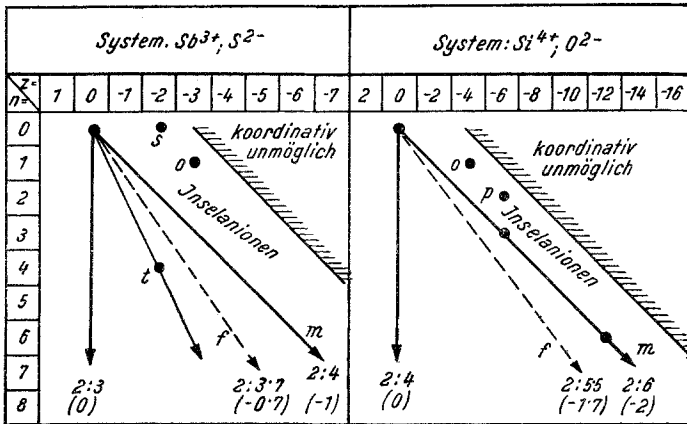
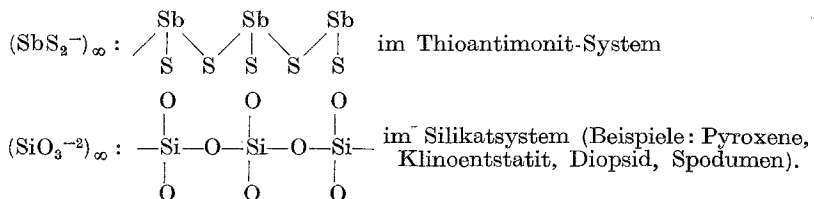


Abb. 4. Vergleich der Faserbildung in den Systemen der *Thioantimonite* (links) und der *Silikate* (rechts). Erläuterung. Es bedeuten:  $s$  = Sulfid-ion;  $o$  = Ortho-anion;  $p$  = Pyro-anion;  $m$  = Polgerade der Meta-Anionen;  $j$  = Polgerade der typischen Faserkristalle;  $t$  = Anion  $Sb_4S_7^{-2}$ . Die Zahlen unterhalb der Pfeilspitzen sind die Atomverhältnisse der auf den Polgeraden liegenden Komplexe, die darunter stehenden eingeklammerten Zahlen deren spezifische Ladungen.

die Punkte:  $n = 3; z = -6$  (Benitoit, Wollastonit) und  $n = 6; z = -12$  (Beryll). Der Grenzfall  $n = \infty$  des unendlich großen einfachen Ringes ist für die beiden Polgeraden  $m$  jeweils die einfachste überhaupt mögliche, unendlich ausgedehnte Koordinationsform, nämlich die *lineare Kette*, mit den Formeln:



Es ist wichtig festzuhalten, daß Ionenkristalle mit unendlich ausgedehnten Anionen, welche einfachste lineare Ketten dieser Art bilden, *keine Fasertextur* zeigen. Um z. B. im Silikatsystem echte Fasertextur,

also Asbeste, aufzufinden, muß das Verhältnis Si : O über das der Polgeraden  $m$  hinaus erhöht werden, und zwar muß man nach links bis zu der Polgeraden  $f$  gehen, die den für die Asbeste geltenden Wert Si : O = 2 : 5,5 besitzt; diesen Wert darf man offenbar aber auch nicht wesentlich überschreiten. Wie auch in den typischen Faserkristallen die Struktur der unendlich ausgedehnten Anionkomplexe im einzelnen sein mag (z. B. Doppelketten, Sechsringbänder usw.), jedenfalls ist eine *merklich höhere Vernetzung* dieser Anionen nötig als in der einfachen unendlichen Kette des Meta-Ions. Jede Drehung der Polgeraden von rechts nach links bis zur Vertikalen bedeutet ja grundsätzlich ganz allgemein eine Zunahme der Vernetzungsmöglichkeiten. Offenbar besteht aber in bestimmtem Abstand links von  $m$  eine relativ enge Zone für diejenige Zusammensetzung (und spezifische Ladung) der Komplexionen, welche die Ausbildung einer typischen Fasertextur erlaubt.

Im Thioantimonitsystem kommt man bemerkenswerterweise von links her, nämlich von der Polgeraden des Komplexes  $t$  ausgehend (dessen Molgröße nicht bekannt ist), *kontinuierlich* durch die Mischkristallbildung von  $t$  mit Sulfidionen zu der hier für echte Fasertextur maßgebenden Zusammensetzung  $f$ . Ein Na-Meta-Antimonit, der auf die Gerade  $m$  gehört, ist auch in diesem System bekannt<sup>1</sup>; er zeigt ebensowenig Fasertextur wie die Meta-Silikate und von ihm gibt es keinen kontinuierlichen Übergang zu der Geraden  $f$ .

Daß hier eine quantitative Gesetzmäßigkeit vorliegt, wird schließlich durch die Zahlenverhältnisse sehr nahegelegt, die man für die beiden Geradenpaare  $m$  und  $f$  in den beiden Systemen abliest. Die relative Verminderung des auf zwei Atome Si bezogenen O-Gehaltes von  $m$  nach  $f$  im Silikatsystem ist nämlich praktisch identisch mit der entsprechenden Verminderung des auf zwei Sb bezogenen S-Gehaltes bei den Thioantimoniten. Das Verhältnis im Silikatsystem beträgt 6 : 5,5; das entsprechende Verhältnis im Thioantimonitsystem 4 : 3,7. In beiden Fällen tritt also eine Verminderung dieser Zahl um rund ein Zwölftel ein.

Man wird also in sauerstoff- und schwefelhaltigen Polykomplexen dann *Fasertextur* erwarten können, wenn man *den O- bzw. S-Gehalt gegenüber der einfachen unendlichen Meta-Kette um ein Zwölftel vermindert*.