

## Zur Systematik von Isopolykomplexen.

Von  
**L. Ebert.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 15. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Isopolykomplexe, besonders Isopolysäuren, bzw. ihre Ionen, sind einerseits in Lösungsgleichgewichten, besonders von *G. Jander* und Mitarbeitern, ausgehend von den niedrigsten Komplexen, gewonnen und studiert worden; weiter wurden sie in großer Zahl bei der Strukturbestimmung kristallisierter Verbindungen erkannt (z. B. auf dem Gebiete der Silikate von *F. Machatschki*, *W. L. Bragg*, *L. Pauling*). Schon früh hat andererseits *Wo. Pauli* darauf verwiesen, daß viele kolloide Systeme als Komplexe hoher Ordnung aufzufassen sind, unter voller Beibehaltung aller wesentlichen chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Isopolykomplexes, insbesondere der elektrolytischen Dissoziation von dissoziationsfähigen Gruppen.

Am Beispiel solcher Isopolykomplexe, welche aus *zwei* Elementen genügend stark verschiedener Elektronegativität, einem „positiven“ und einem „negativen“, aufgebaut sind, soll hier eine neue einfache graphische Systematik empfohlen werden. Im Vergleich zur üblichen Angabe des „Oxydverhältnisses“ (z. B. *H. Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, S. 97, 1942) erlaubt sie einen raschen und vollständigen Überblick über *alle* möglichen Isopolykomplexe — Kationen, Anionen und Neutralkomplexe —, insbesondere über ihre stöchiometrische Zusammensetzung und die mögliche Vieldeutigkeit von Analysenergebnissen, über das Verhältnis der Ionenladung zur Komplexgröße, und gibt außerdem Hinweise für die gegenseitige Überführbarkeit der einzelnen Komplexe ineinander. Auch für die bisher keineswegs konsequente Nomenklatur solcher Verbindungen bzw. Ionen höherer Ordnung ergeben sich Vereinfachungen. Schließlich läßt bei Kenntnis

der Koordinationszahlen die Systematik leicht erkennen, welche Komplexe in beliebiger Molgröße, also in kolloider Form auftreten können.

II. Die Aufstellung einer Tafel (Abb. 1) sei an den Ionen aus  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{S}^=$ , einschließlich des *neutralen Sulfids* mit der Ladung Null, er-

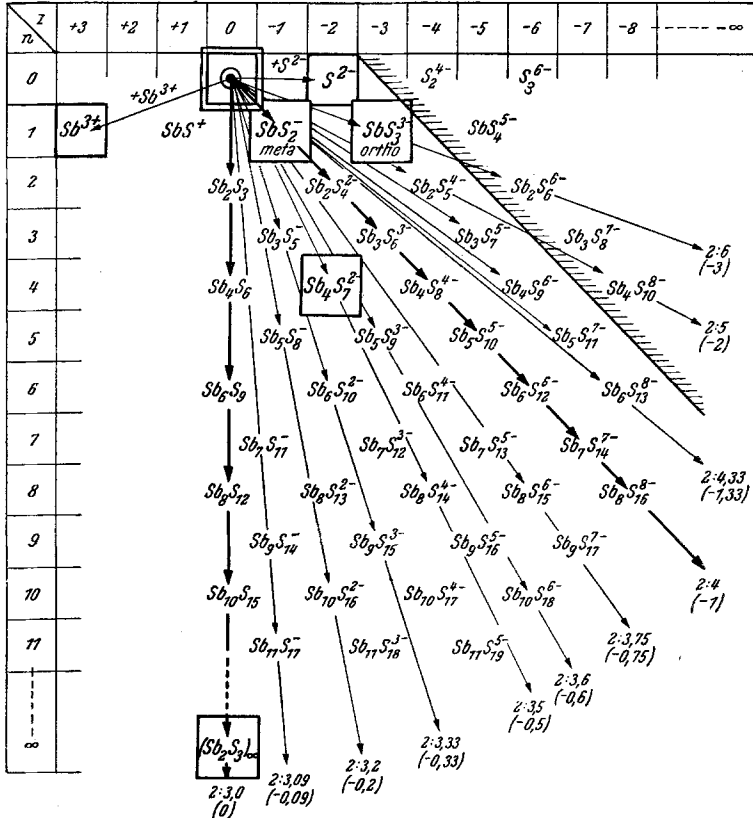


Abb. 1. Schema der Isopolykomplexe aus den Ionen  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{S}^=$ .

läutert. Die einfachsten Vertreter dieses Systems in Form der Natriumsalze der thioantimonigen Säuren wurden kürzlich in unserem Laboratorium genauer untersucht<sup>1</sup>. Außerdem zeigt dieses System gut, wie sich nach *Pauli* die negativ geladenen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Sole als Grenzfall der entsprechenden Isopolykomplexanionen in die Gesamtheit aller möglichen Komplexe einordnen.

<sup>1</sup> R. Fiala, Über das Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{S} - \text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Dissertation Universität Wien, 1949 (Hauptinhalt erscheint in den Mh. Chem.). Bei 20°C wurden stabile feste Phasen mit folgenden Anionen gefunden:  $\text{S}^=$ ,  $\text{SbS}_2^-$ ,  $\text{SbS}_3^{3-}$  und  $\text{Sb}_4\text{S}_7^-$ ; sie sind in Abb. 1 eingerahmt.

Wir wollen in der Systematik von jeder möglichen einbasigen<sup>2</sup> Säure und einsäurigen Base nur das *Ion* (Anion, bzw. Kation), von allen mehrbasigen Säuren bzw. mehrsäurigen Basen jeweils nur das *höchstwertige* Ion erscheinen lassen. Die H-Atome der Säuren und die OH-Gruppen der Basen werden also nicht aufgezeichnet. Demgemäß wählen wir als die *eine*, und zwar als die horizontale Koordinate unserer Aufstellung die *Ladung*  $z$  des betreffenden (höchstwertigen) Ions, und zwar von positiven Werten links zu negativen rechts. Der Absolutwert von  $z$  ist selbstverständlich identisch mit der Basizität der zugehörigen H-Säure, bzw. der Zahl der H-Atome in der Säureformel; für  $z$  eines Kations gilt dies analog für die Zahl der SH- (bzw. OH-) Gruppen in der Formel der zugehörigen Base. Als senkrechte Koordinate  $n$  wählen wir die *Zahl der Atome des positiven Partners* in dem betreffenden Komplex;  $n$  wird von Null anfangend nach unten zunehmend aufgetragen. Jeder Komplex ist durch sein Zahlenpaar  $(z, n)$  eindeutig charakterisiert.

Den Punkt  $(0, 0)$  bezeichnen wir als *Pol* des Systems.

Die Grundlage der ganzen Aufstellung ist die Tatsache, daß es nur *ein* Atomverhältnis der beiden polaren Partner geben kann, das zu neutralen Komplexen ( $z = 0$ ) führt. In unserem Beispiel ist dies das Verhältnis  $\text{Sb} : \text{S} = 2 : 3$ . In der senkrechten Kolonne für  $z = 0$  steht also bei  $n = 2$  die Formel  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; bei jedem geraden  $n$  steht ein Vielfaches dieser Formel bis zum unendlich hohen Neutralkomplex  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_\infty$ . Hier, wie auch sonst bei allen unseren Formeln, ist die *wirkliche Molgröße* des Komplexes (eventuell des abgegrenzten Gitterbauteiles) gemeint, ohne daß wir von vorneherein irgendeine Annahme über die Möglichkeiten und Art der Koordination oder ähnliches machen; wir betrachten ausschließlich alle vom Standpunkt der Bilanz der elektrischen Ladungen möglichen Komplexe. Punkt  $(0, 2)$  könnte also nur dann die Darstellung des festen Sulfids sein, wenn dieses ein typisches Molekülgitter mit deutlich getrennten Gitterbausteinen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  wäre; bestünde das feste Gitter aus Komplexen  $\text{Sb}_4\text{S}_6$ , so würde es durch  $(0, 4)$  repräsentiert usw. Oft werden zur genaueren Kennzeichnung der betreffenden Komplexstruktur verfeinerte Formeln, z. B. die von *F. Machatschki*<sup>3</sup> vorgeschlagenen, nötig sein.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  besteht in Wirklichkeit aus unendlichen Doppelketten.

Der Strahl vom Pol senkrecht nach unten vereinigt alle Komplexe gleicher Bruttozusammensetzung  $2 \text{Sb} : 3 \text{S}$  bei wachsender Molgröße; ähnliches gilt — wie wir sofort sehen werden — für alle vom Pol ausgehenden Strahlen.

<sup>2</sup> Wir bevorzugen, wie *E. Wiberg* (*A. F. Hollemann*, Lehrbuch der Chemie, I. Teil: Anorganische Chemie, 22. u. 23. Aufl., S. 102, Berlin 1943), diese Bezeichnung gegenüber dem meist gebräuchlichen „einbasisch“ usw.

<sup>3</sup> *Mh. Chem.* 77 (*Späth*-Festband), 333; insbesondere über  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; S. 339 (1947).

Weitere Fundamentalpunkte der Aufstellung sind die Punkte der „nackten“ Komplexbildner, in unserem Beispiel also  $Sb^{3+}$  (3, 1) und  $S^-$  (-2, 0). Durch beliebige Addition dieser Bausteine läßt sich nun in einfachster Weise das System aller möglichen Komplexe aufbauen. Jeder Schritt im Koordinatensystem bedeutet eine bestimmte „Reaktion“, dargestellt durch einen Pfeil. Waagrechte Pfeile können nur Aufnahme (nach rechts) oder Abgabe (nach links) von  $S^-$  bedeuten; jeder Pfeil senkrecht nach unten bedeutet Aufnahme von  $Sb_2S_3$ . Ein Pfeil gegebener Größe und Richtung bedeutet eine im ganzen System gleichbleibende bestimmte Komplexreaktion; die Pfeile gehorchen den Regeln der

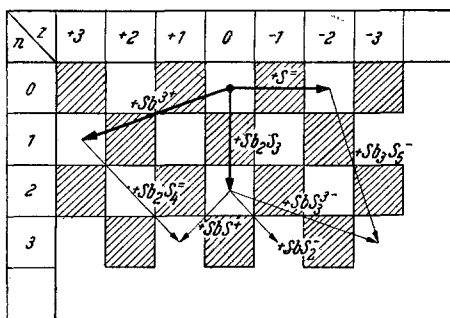


Abb. 2. Übergangsreaktionen zwischen Komplexen des Systems ( $Sb^{+3}$ ,  $Sb^{\equiv}$ ). Die schraffierten Felder enthalten keine möglichen Komplexe. Das vom Pol (0, 0) ausgehende fettgedruckte Pfeileck verbindet die vier Fundamentalpunkte.

Vektoraddition, was aus dem Teilschema Abb. 2 leicht zu ersehen ist. Insofern ein Pfeil die Addition (bzw. der umgekehrte Pfeil die Subtraktion) einer experimentell zugänglichen Molekül- oder Ionenart, z. B. von  $S^-$ ,  $SbS_2^-$ ,  $SbS_3^{3-}$  und ähnliches, darstellt, gibt er auch einen Anhaltspunkt, wie man unter Ausnützung der Massenwirkung von gegebenem Ausgangsmaterial zu bestimmten anderen Komplexen kommen kann.

Speziell wichtig sind die vom Pol ausgehenden Pfeile, bzw. die sich aus der linearen Fortsetzung jedes einzelnen Polpfeiles ergebenden Polstrahlen. Solche Polstrahlen mit einer Richtungskomponente vom Pol nach unten bedeuten die mehrfach wiederholte Addition gleicher Komplexbestandteile, also die Bildung polymerer Ionen bzw. Komplexe. Alle Komplexe gleicher Bruttozusammensetzung und daher auch gleicher spezifischer — das heißt auf 1 Sb-Atom bezogener — Ladung liegen also auf einem Polstrahl. Aus der Wahl unseres Koordinatensystems folgt, daß ein Komplex um so weiter rechts liegt und der zugehörige Polstrahl um so flacher nach rechts läuft, je mehr  $S^-$ -Ionen auf die gleiche Zahl Sb-Atome kommen (in Abb. 1 wurde, ausgehend von  $Sb_2S_3$ , diese Zahl  $m$  der  $S^-$ -Ionen stets auf 2 Sb-Atome bezogen) und je höher die spezifische negative Ladung des Komplexes je Sb-Atom ist. Bei jedem Polstrahl in Abb. 1 ist das zugehörige Verhältnis  $Sb : S = 2 : m$  angeschrieben und darunter in Klammern die spezifische negative Komplexladung  $z/n$  je Sb-Atom. Die Wahl gerade dieser Zahlen rechtfertigt sich durch die besonders einfache Beziehung:

$$-z/n = m - 3.$$

III. Welche der in einem Schema nach Abb. 1 enthaltenen, nach Maßgabe allein der Elektrovalenz der komplexbildenden Atome denkbaren Ionen *wirklich* vorkommen, hängt von den *Koordinationsmöglichkeiten* ab, auf deren Begründung wir im Rahmen dieser Ausführungen im einzelnen nicht näher eingehen wollen. Zur Fixierung unseres Beispiels Abb. 1 sei als maximale Koordinationszahl für  $Sb^{3+}$  die Zahl 3, für  $S^{2-}$  die Zahl 2 angenommen. Außerdem sei nur *Hetero*-Koordinations erlaubt, also jede Bindung  $Sb-Sb$  oder  $S-S$  verboten. Für diese Bedingungen haben wir in Abb. 1 für die Reihen mit den niedrigsten  $n$ -Zahlen rechts durch einen schraffierten Linienzug angedeutet, wo in unserem Beispiel die Grenze der koordinativ erlaubten Komplexe liegt und haben außerdem jeweils den ersten hier koordinativ *nicht* mehr realisierbaren Komplex (z. B.  $S_2^{4-}$  usw.) angegeben.

Man sieht aus dem Verlauf der Existenzgrenze sofort, in welchen Fällen die Analyse eines Komplexes zu einer eindeutigen Angabe über seine Molgröße führt, und in welchen Fällen dies nicht möglich ist: Bei *allen* Ionen, die oberhalb des Polstrahles  $2 Sb : 4 S$  liegen — bzw. die eine negative spezifische Ladung  $> -1$  je 1  $Sb$ -Atom haben —, gibt es im Bereiche der koordinativ möglichen Komplexe nur ein *einziges* Ion; denn die Verdoppelung jedes Polpfeiles in diesem Gebiet (also z. B. von  $SbS_3^{3-}$  zu  $Sb_2S_6^{6-}$  usw.) führt bereits in den hier koordinativ nicht mehr möglichen Bereich rechts der schraffierten Grenze. In Abb. 3 sind die Hauptgebiete des Schemas Abb. 1 nochmals gesondert herausgezeichnet.

Von dem Verhältnis  $2 Sb : 4 S$  an zu kleineren  $S$ -Zahlen gibt es für jede bestimmte analytische Zusammensetzung *beliebig viele* existenzfähige polymere Ionen. Das heißt: Im ganzen Bereich rechts — oberhalb des Polstrahles  $2 Sb : 4 S$  — ist mit der Analyse gleichzeitig eindeutig auch die Molgröße des Ions gegeben. Für den erwähnten Polstrahl der sogenannten meta-Thioantimonite selbst, sowie für alle Komplexe im links anschließenden Sektor, zunächst bis zum vertikalen

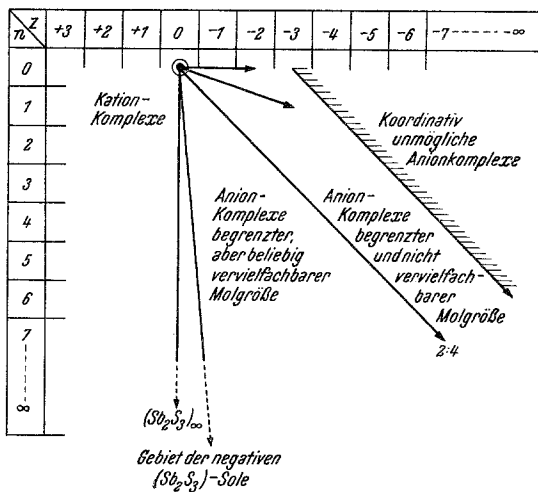


Abb. 3. Hauptgebiete des in Abb. 1 dargestellten Systems.

Polstrahl der neutralen Sulfidkomplexe, muß jedoch die Molgröße experimentell gesondert bestimmt werden; sie kann prinzipiell beliebig groß, also auch kolloid, werden.

Je näher man dem vertikalen Polstrahl kommt, desto geringer wird die spezifische Ladung  $z/n$  (unsere Darstellung geht nur bis zu dem noch recht großen Wert  $\sim -0,1$ ) und desto ähnlicher wird in seiner Zusammensetzung und seinem Aufbau das betreffende Ion dem neutralen Sulfid, an dessen Gerüst sich schließlich nur noch einzelne Ionenladungen an der Komplexoberfläche vorfinden können. Damit ist der lückenlose Anschluß zu der Auffassung *Wo. Paulis* hergestellt: Solche Kolloide sind als Isopolykomplexe bestimmter Molgröße und spezifischer Ladung anzusehen.

IV. Unsere Darstellung geht davon aus, daß für die eindeutige Beschreibung der Elektrolytnatur jedes einzelnen Komplexes die *zwei* Zahlen  $z$  und  $n$  *notwendig*, aber auch *hinreichend* sind. Als Richtlinie für die *Nomenklatur* der zugehörigen Säuren wird demgemäß vorgeschlagen, diejenige Säure, die zu dem  $(z, n)$ -Ion gehört, allgemein als  $z$ -basige- $n$ -antimonige (Thio-) Säure zu bezeichnen. Eine Angabe, wie sie etwa in dem genau entsprechenden Schema für  $B_2O_3$ , für die dem Borax zugrunde liegende Säure als „Tetraborsäure“ üblich ist, genügt nicht; es gibt ja — wenn man zunächst einmal für  $B^{3+}$  und  $O^{2-}$  die gleichen Koordinationsmöglichkeiten annimmt wie für  $Sb^{3+}$  und  $S=$  — drei Tetraborsäuren, eine 2-, eine 4- und eine 6basige. Ähnliches gilt für die von *G. Jander* und *H. Spandau* (Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl., S. 380, 1943) gegebenen Beispiele. Ausdrücklich sei noch daran erinnert, daß besonders bei größeren Komplexen die Angabe von  $z$  und  $n$  nur die Basizität der Säure und die Zahl der Sb-Atome angibt, daß aber selbstverständlich wiederum erst die genauere Kenntnis der Koordinationsverhältnisse etwas über die Zahl der Isomeren, die zu einem Wertepaar  $z, n$  gehören können, aussagen kann.

Der Gebrauch der althergebrachten, aber durchaus nicht überall eindeutigen Präfixe: ortho-, meta-, pyro-, para- für Säuren und Salze wird wohl durch den Gebrauch des  $z, n$ -Systems nicht sofort ersetzt werden, sollte aber in Zukunft der eindeutigen Bezeichnung weichen.

Als Anion einer ortho-Säure ist in unserem System dasjenige Anion mit  $n = 1$  (also mit *einem* positiven Zentralatom) zu bezeichnen, das das *höchste experimentell realisierbare*  $z$  besitzt. Wenn, nach der althergebrachten Nomenklatur der Sauerstoffsäuren, eine meta-Säure aus einem Molekül der ortho-Säure durch Abspaltung von einem Molekül  $H_2O$  entsteht, so bedeutet dies in unserem Ionenschema einfach die Abgabe eines  $O=$ : das Ion der meta-Säure steht also stets in der Horizontalreihe  $n = 1$  links neben dem der ortho-Säure. Eine pyro-Säure entsteht nach üblicher Nomenklatur aus *zwei* Molekülen der ortho-Säure durch Ab-

spaltung von einem Molekül  $H_2O$ ; ihr Ion wird in unserem Schema durch Verdoppelung des Nullpfeiles des ortho-Ions und darauffolgende Subtraktion von einem  $O^-$ -Ion gefunden.

Die Wahl der Koordinaten  $z$  und  $n$  empfiehlt sich noch durch den Umstand, daß jeder Komplex in Abb. 1 aus  $n/2$  Molen  $Sb_2S_3$  und aus  $-z/2$  Molen (bzw.  $-z$  Äquivalenten)  $S^-$ -Ionen aufgebaut gedacht werden kann. Das heißt: das Verhältnis  $n : (-z)$  ist gleich dem Verhältnis der Molzahl  $Sb_2S_3$  zur Molzahl eines Sulfids mit einem  $S^-$ -Ion, also z. B. von  $Na_2S$  oder  $CaS$ .

Die zugehörigen Zweistoffsysteme der beiden salzbildenden Sulfide (z. B. das von  $Na_2S$  und  $Sb_2S_3$  in dem erwähnten<sup>1</sup> System) sind also an Hand von Abb. 1 sehr leicht aufzutragen.

Wir geben in Abb. 4 zur Erläuterung die Abszisse des Systems  $Na_2S-Sb_2S_3$  wieder, mit den wichtigsten Punkten, welche zum Teil bekannten Natrium-Thioantimoniten entsprechen.

V. Die Anlage eines beliebigen Schemas aus zwei elementaren Ionen analog zu Abb. 1 ist nach Aufstellung des Fundamentalpfeilecks (Abb. 2,

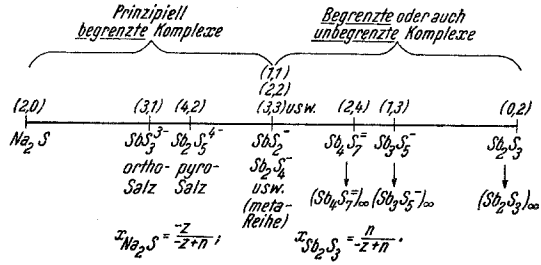


Abb. 4. Abszisse des Zweistoffsystems  $Na_2S-Sb_2S_3$  mit einigen wichtigen Salzen. Oberhalb der Linie die Wertepaare  $(-z, n)$ ; unterhalb die Formeln der Verbindungen.

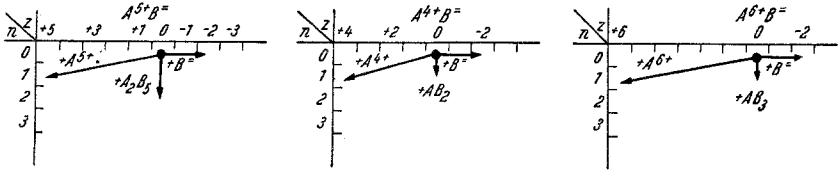


Abb. 5.

fett) sehr leicht. Außer dem eingehend besprochenen Schema für ein 3- und ein 2wertiges Element sind besonders wichtig die Kombinationen:

$A^5 + B^{2-}$  (Stickstoff, Phosphor, Arsen<sup>V</sup>, Antimon<sup>V</sup>, Vanadin, Niob, Tantal — mit  $O^-$  und  $S^-$ ).

$A^4 + B^{2-}$  (Kieselsäuren).

$A^6 + B^{2-}$  (Schwefel, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran — mit  $O^-$ , eventuell auch  $S^-$ ).

Man überblickt z. B. sofort, daß es in den beiden letztgenannten (rechts dargestellten) Systemen nur Ionen *gerader* Wertigkeiten, also nur Säuren geradzahligter Basizität geben kann, so daß alle Kolonnen

mit ungeraden  $z$ -Werten ausfallen. Die Grenze der Koordinationsmöglichkeiten ist je nach den experimentellen Befunden individuell einzutragen. Sie ist z. B. im  $\text{SiO}_2$ -System — ähnlich wie in Abb. 1 — eine zum (unter  $45^\circ$  nach rechts geneigten) Polstrahl der *meta*-Säuren parallele Gerade; auch hier sind die Komplexionen mit der analytischen Zusammensetzung der *meta*-Silikate die sauerstoffreichsten, bei denen eben schon, neben begrenzten Inseln, Komplexe beliebig hoher Molgröße — diese aber nur als Ketten — möglich sind (eine entsprechende Bemerkung von *H. Remy*, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. I, S. 428, Anm. 1, 1943, findet so ihre systematische Erklärung). — Im System  $\text{SO}_3$  verläuft die Grenzgerade dagegen, bei Beschränkung der Koordination des Zentralatoms S auf 4, rechts von  $z = -2$  vertikal nach unten (parallel zum Polstrahl der Oxyde). Zu beachten ist, daß die Kationkomplexe um so stärker hervortreten, je höher die Atomgewichte werden, also schon bei  $\text{Sb}^{\text{V}}$ , beim Vanadin, noch mehr aber beim Uran und auch bei gewissen Transuranen von Bedeutung sind; hier wird man bestimmt auch Kationkomplexe mit  $n > 1$  zu erwarten haben, darunter auch Polymere der einfachsten denkbaren —yl-Kationen.

Wollte man die freien Säuren selbst und alle durch stufenweise Dissoziation entstehenden primären, sekundären usw. H-haltigen Anionen in ein solches System einbeziehen, so müßte man sich die jeweils zu dem  $z$ -wertigen H-freien Anion gehörigen weiteren Formen senkrecht nach oben aufgetragen denken. Welche Ionenarten in einer Lösung von gegebenem pH tatsächlich vorhanden sind, hängt in solchen Fällen, wo die eigentlichen Komplexreaktionen (also alle Reaktionen, die in unserem Schema durch Pfeile dargestellt werden) sehr langsam verlaufen, nur von den Dissoziationskonstanten der vorhandenen Säuredissoziationsstufen ab. Leider sind nur bei wenigen relativ einfachen mehrbasigen Säuren alle diese Werte sicher bekannt<sup>4</sup>; das Material reicht keineswegs für Analogieschlüsse auf bisher nicht untersuchte Fälle aus. Stellen sich aber — wie es z. B. nach *Jander* und *Jahr*<sup>5</sup> bei den Vanadinsäuren der Fall ist — die eigentlichen Komplexgleichgewichte wenigstens teilweise auch rasch ein, so wird der Zustand von den Konstanten *aller Dissoziations- und Komplexgleichgewichte* abhängen und manchmal entsprechend schwierig aufzuklären sein. Immerhin wird wohl auch in solchen Fällen die vollständige Übersicht aller Möglichkeiten, wie sie das empfohlene graphische Schema gibt, Vorteile bieten.

VI. Die Anwendung eines einzelnen Schemas ist selbstverständlich beschränkt auf jeweils *eine* Oxydationsstufe jedes beteiligten Elements. Besonders bei der Betrachtung kolloider Systeme müssen aber häufig

<sup>4</sup> Vgl. hierzu die in unserem Laboratorium ausgeführte Untersuchung von *N. Konopik* und *O. Leberl*, Mh. Chem. 80, 655 (1949).

<sup>5</sup> *G. Jander* und *K. F. Jahr*, Z. anorg. allg. Chem., seit 1933.



Fälle behandelt werden, in denen — wie z. B. bei den Edelmetallsolen — die Masse eines Teilchens aus dem praktisch reinen Metall, die Oberflächenschicht dagegen aus Isopolykomplexen einer bestimmten Oxydationsstufe des gleichen Metalls besteht. Eine angenähert gleichmäßig aufgewachsene zusammenhängende Schicht dieser Art kann grundsätzlich ebenso gut als einheitlicher Isopolykomplex des betreffenden Systems, z. B. des Metall-Sauerstoff-Systems, betrachtet werden, wie ein normales massives Teilchen eines aus zwei Elementen bestehenden Polykomplexes; allerdings werden hier die spezielle Verbindung der Komplexschicht mit der „Unterlage“ und die besonderen topologischen Formbedingungen besonders beachtet werden müssen. Auch in diesen Fällen wird man aus der vorgeschlagenen Systematik gewisse Abgrenzungen für die stöchiometrische Zusammensetzung und die spezifische Ladung der Komplexschichten entnehmen können.