

# X. Die Beziehung zwischen Thallium und den Alkalimetallen.

Eine Untersuchung über Thallium-Zinksulfat und -selenat.

Von

A. E. H. Tutton in London.

(Mit 5 Textfiguren.)

In dieser Zeitschrift (1907, 44, 113) sind die Resultate des Studiums der normalen Sulfate und Selenate des Thalliums mitgeteilt und einige interessante Schlußfolgerungen über die Stellung der Thalliumsalze in der rhombischen Salzreihe  $R_2\overset{S}{Se}O_4$  abgeleitet worden. Es war besonders wichtig, auch ein ähnliches Studium der Thallium enthaltenden monosymmetrischen Doppelsalze der Reihe  $R_2M(\overset{S}{Se}O_4)_2 \cdot 6H_2O$  auszuführen, und es sind daher die beiden Thallium enthaltenden Salze der Zinkgruppe untersucht worden. Die Resultate werden im folgenden mitgeteilt. Diese Salze des Thalliums sind diejenigen der Reihe, welche am leichtesten darzustellen sind, und in der Tat waren bis jetzt alle Versuche zur Darstellung der Magnesium-Thalliumsalze in zufriedenstellenden Krystallen vergeblich. Es ist sogar schwer, durchsichtige Krystalle der Zinksalze zu erhalten, und obgleich Verf. zuweilen das Thallium-Zinksulfat glücklicherweise in vollkommen durchsichtigen Krystallen erhalten hat, haben sich die Krystalle des entsprechenden Thallium-Zinkselenats immer etwas weiß und teilweise undurchsichtig erwiesen und eine optische Untersuchung nicht erlaubt.

Die beiden Thallium-Zinksalze sind aber goniometrisch vollständig untersucht worden und das Thallium-Zinksulfat auch in bezug auf seine optischen Eigenschaften und sein Molekularvolumen.

Die Krystalle des Thallium-Zinksulfates und -selenates sind früher von Werther<sup>1)</sup> in Hinsicht auf einige wenige Hauptwinkel untersucht worden.

1) Journ. f. prakt. Chem. 1864, 92, 135.

Später sind die Krystalle des Doppelsulfates von Des Cloizeaux<sup>1)</sup> gemessen und einige optische Charaktere des Salzes festgestellt worden. Sein spezifisches Gewicht und die Brechungsexponenten sind auch von Perrot<sup>2)</sup> bestimmt worden.

### Thallium-Zinksulfat $Tl_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

Die Krystalle dieses Salzes sind im Habitus denjenigen des Rubidiumsalzes der Reihe sehr ähnlich. Zwei typische Krystalle werden in Fig. 1 und Fig. 2 dargestellt.

Fig. 1.

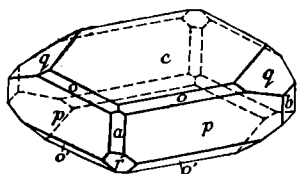
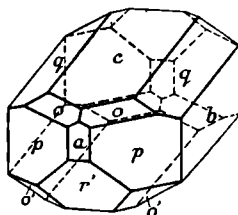


Fig. 2.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Krystallklasse: Monosymmetrisch-prismatisch (holoëdrisch).

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,7443 : 1 : 0,5010$ .

Des Cloizeaux gibt:  $0,7388 : 1 : 0,5010$ .

Axenwinkel:  $\beta = 106^\circ 16'$ . Des Cloizeaux fand:  $106^\circ 10'$ .

Habitus: Dick-tafelförmig parallel  $c\{001\}$  oder  $b\{010\}$ , oder kurzprismatisch.

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $p'\{120\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $o'\{\bar{1}11\}$ ,  $r'\{\bar{2}01\}$ .

Die vorherrschenden Formen sind:  $c$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $q$  und  $r'$ , obgleich bei einigen Krystallen, wie in Fig. 2,  $a$ ,  $o$  und  $o'$  auch gut entwickelt sind. Die Flächen der Form  $p'$  sind nur einmal beobachtet worden. Des Cloizeaux und Werther beobachteten alle diese Formen, mit Ausnahme von  $p'$ , mit sehr veränderlicher Entwicklung.

Goniometrische Messungen mit zehn der besten durchsichtigen Krystalle aus vier verschiedenen Krystallisationen lieferten die Resultate, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

1) Lamy und Des Cloizeaux, Ann. Chim. phys. 1869 [4], 17, 315.

2) Arch. Phys. et Nat. Genève 1891, 25, 26.

## Morphologische Winkel des schwefelsauren Thallium-Zinks.

Winkel	Zahl der Messungen	Grenzwerte	Mittel beobachtet	Be- rechnet	Diff.	Werte anderer Beobachter
$ac = (100):(001)$	12	73° 44' — 73° 48'	73° 44'	73° 44'	0'	{ 73° 50' Des Cl. 73 39 W.
$as = (100):(101)$	—	—	—	45 10	—	
$sc = (101):(001)$	—	—	—	28 34	—	
$cr' = (001):(201)$	20	64 19 — 64 31	64 26	64 19	7	{ 64 28 Des Cl. 64 19 W.
$cs' = (001):(101)$	—	—	—	38 35	—	
$s'r' = (101):(201)$	—	—	—	25 44	—	
$r'a = (201):(100)$	12	41 44 — 41 57	41 49	41 57	8	
$ap = (100):(110)$	24	35 20 — 35 34	35 26	35 26	0	
$pp' = (110):(120)$	4	—	49 35	49 28	7	
$p'b = (120):(010)$	4	—	34 59	35 6	7	
$pb = (110):(010)$	24	54 27 — 54 47	54 34	—	—	
$pp = (110):(110)$	21	70 44 — 70 58	70 52	70 52	0	{ 70 43 Des Cl. 70 48 W.
$cq = (001):(011)$	32	25 30 — 25 51	25 41	*	—	{ 25 37 Des Cl. 25 15 W.
$qb = (011):(010)$	21	64 13 — 64 32	64 20	64 19	1	
$ao = (100):(111)$	17	48 13 — 48 31	48 20	48 22	2	
$oq = (111):(011)$	19	26 50 — 27 9	27 2	27 0	2	
$aq = (100):(011)$	18	75 12 — 75 31	75 22	75 22	0	
$qo' = (011):(111)$	27	34 46 — 34 59	34 53	34 51	2	35 10 Des Cl.
$o'a = (111):(100)$	17	69 40 — 69 48	69 45	69 47	2	
$co = (001):(111)$	23	34 0 — 34 22	34 10	34 9	1	34 12 Des Cl.
$op = (111):(110)$	22	42 30 — 42 49	42 39	42 39	0	
$cp = (001):(110)$	44	76 40 — 76 56	76 48	*	—	{ 76 39 Des Cl. 76 44 W.
$po' = (110):(111)$	40	58 11 — 58 26	58 17	58 19	2	
$o'e = (111):(001)$	40	44 44 — 45 5	44 54	44 53	1	44 49 Des Cl.
$bo = (010):(111)$	10	70 24 — 70 31	70 28	70 27	1	
$os = (111):(101)$	—	—	—	49 33	—	
$oo = (111):(111)$	4	39 4 — 39 8	39 5	39 6	1	
$bo' = (010):(111)$	21	65 4 — 65 12	65 8	65 8	0	
$o's' = (111):(101)$	—	—	—	24 52	—	
$o'o' = (111):(111)$	15	49 39 — 49 49	49 44	49 44	0	49 50 W.
$sq = (101):(011)$	—	—	—	37 40	—	
$qp = (011):(110)$	40	87 15 — 87 37	87 25	87 24	1	
$ps = (110):(101)$	—	—	—	54 56	—	
$pq = (110):(011)$	40	92 24 — 92 45	92 35	92 36	1	
$s'q = (101):(011)$	—	—	—	45 13	—	
$qp = (011):(110)$	42	62 41 — 62 59	62 49	62 48	1	
$ps' = (110):(101)$	—	—	—	71 59	—	
$pq = (110):(011)$	40	117 0 — 117 18	117 11	117 12	1	
$r'o' = (201):(111)$	37	35 1 — 35 16	35 11	35 11	0	35 6 Des Cl.
$o'p = (111):(110)$	37	92 6 — 92 21	92 12	92 7	5	
$pr' = (110):(201)$	42	52 28 — 52 47	52 37	52 42	5	52 39 Des Cl.
Gesamtzahl der Messungen:	763					

Spaltbarkeit. Eine vollkommene Spaltbarkeit parallel  $r'\{201\}$  ist entwickelt, wie gewöhnlich bei dieser Salzreihe.

Specifisches Gewicht. Da das specifische Gewicht höher als dasjenige des Methylenjodids ist, kann man die Retgersche Schwebemethode nicht anwenden; infolgedessen ist die Methode des Pyknometers mit Kappe gebraucht worden. Es ist früher gezeigt worden, daß das höchste Resultat bei dieser Methode übereinstimmt mit dem Mittelwert von mehreren Bestimmungen am schwersten Krystalle bei der Schwebemethode. Das höchste Resultat von mehreren Bestimmungen mit 4—5 g Thallium-Zinksulfat war 3,7204.

Das höchste Resultat von Perrot war 3,66; dieser sagt aber, daß das wahre specifische Gewicht gewiß nicht weniger als 3,7 sei, denn seine Krystalle waren nicht vollkommen durchsichtig. Die vom Verf. angewandten Krystalle waren für dieses Salz außerordentlich durchsichtig.

$$\text{Molekularvolumen: } \frac{M}{d} = \frac{768,06}{3,7204} = 206,45.$$

$$\text{Topische Axenverhältnisse: } \alpha : \psi : \omega = 6,1787 : 8,3351 : 4,1759.$$

Diese topischen Axenverhältnisse sind mit Hilfe derselben Formel für ein gewöhnliches monosymmetrisches Raumgitter berechnet worden, welche früher bei der ganzen Salzreihe durchweg angewandt worden ist.

Orientierung der Axen des optischen Ellipsoides. Die optische Axenebene ist die Symmetrieebene  $b\{010\}$ . Das Zeichen der Doppelbrechung ist negativ, was bei dieser Salzreihe ein Ausnahmefall ist. Auslöschungsbestimmungen bei  $Na$ -Licht mit zwei Schnittplatten senkrecht zur Symmetrieebene zeigten, daß die erste Mittellinie im stumpfen Axenwinkel  $\beta$  liegt und daß sie  $29^\circ 45'$  zur Axe  $a$  und  $76^\circ 31'$  zur Axe  $c$  geneigt ist. Daher ist die zweite Mittellinie  $13^\circ 29'$  zur Axe  $c$  nach rückwärts geneigt, was ebenfalls ungewöhnlich für diese Salzreihe ist.

Lamy und Des Cloizeaux geben  $30^\circ 25'$  für die Neigung der ersten Mittellinie zur  $a$ -Axe und  $75^\circ 45'$  für ihre Neigung gegen die  $c$ -Axe an (beide Beobachtungen für rotes Licht; die Werte für blaues Licht waren  $5'$  geringer).

Brechungsexponenten. Diese sind im Vergleich zu denen anderer Salze der Reihe außerordentlich hoch, und die Dispersion ist ebenfalls größer. Die erste Mittellinie ist ausnahmsweise die Schwingungsrichtung von  $\alpha$ , und die zweite Mittellinie entspricht  $\gamma$ , indem der mittlere Exponent  $\beta$  der Symmetriearchse  $b$  entspricht, wie gewöhnlich für die Salzreihe. Die Resultate, sowie auch diejenigen von Perrot, werden in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

## Brechungsexponenten des schwefelsauren Thallium-Zinks.

	$\alpha$ Vibr. parallel erste Mittellinie		$\beta$ Vibr. parallel Symmetrieaxe		$\gamma$ Vibr. parallel zweite Mittellinie	
	Tutton	Perrot	Tutton	Perrot	Tutton	Perrot
<i>Li</i> -Licht	1,5880	—	1,6038	—	1,6111	—
<i>C</i> -	1,5887	1,5895	1,6046	1,6046	1,6119	1,6121
<i>Na</i> -	1,5931	1,5934	1,6093	1,6094	1,6168	1,6171
<i>Tl</i> -	1,5978	—	1,6143	—	1,6219	—
<i>F</i> -	1,6033	1,6037	1,6203	1,6204	1,6281	1,6291
<i>G</i> -	1,6121	1,6125	1,6295	—	1,6377	—

Mittelwert von  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  für *Na*-Licht 1,6064.

Der mittlere Brechungsexponent  $\beta$ , für das Vacuum corrigiert (Correc-tur = + 0,0004), läßt sich für irgend eine Wellenlänge aus der folgenden Formel bis zum *F*-Licht absolut und für weitere Wellenlängen gegen das Violett approximativ berechnen:

$$\beta = 1,5837 + \frac{977\,466}{\lambda^2} - \frac{2\,596\,534\,000\,000}{\lambda^4} + \dots$$

Die Exponenten  $\alpha$  werden auch approximativ durch die Formel ausgedrückt, wenn man die Constante 1,5837 um 0,0162 vermindert, und die Exponenten  $\gamma$ , wenn man dieselbe um 0,0075 vergrößert.

Axen der optischen Indicatrix:

$$\alpha : \beta : \gamma = 0,9899 : 1 : 1,0047.$$

Molekulare optische Constanten. Diese werden in der folgenden Tabelle gegeben:

Axe der optischen Indicatrix:		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Specifische Refraction $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = n$	$C$	0,0905	0,0925	0,0934
	$G$	0,0934	0,0956	0,0966
Molekulare Refraction $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = m$	$C$	69,54	71,07	71,75
	$G$	71,77	73,40	74,17
Specifische Dispersion $n_D - n_C$		0,0029	0,0031	0,0032
Molekulare Dispersion $m_D - m_C$		2,23	2,33	2,42
Molekulare Refraction $\frac{n - 1}{d} M$	$C$	121,53	124,82	126,33
		Mittelwert von $\alpha$ , $\beta$ und $\gamma$		124,23

Optischer Axenwinkel. Es gelang, zwei vortreffliche Schnittplatten senkrecht zur ersten Mittellinie zu erhalten, durch welche der scheinbare spitze Winkel  $2E$  in Luft und  $2H_a$  in Bromnaphtalin gemessen worden sind. Andere Schnittplatten senkrecht zur zweiten Mittellinie erwiesen sich als ungenügend für die Bestimmung des stumpfen Winkels  $2H_o$  in Bromnaphtalin. Daher wurde der wahre Axenwinkel  $2V_a$  durch Messungen bestimmt, indem die beiden erstgenannten Platten in Zimmtöl eingetaucht

wurden, dessen Brechungsindex beinahe identisch mit dem mittleren des Krystalls ist. Die Mittelresultate für die zwei Platten sind die folgenden:

	$2E$	$2V_a$
<i>Li</i> -Licht	127° 0'	69° 8'
<i>C</i> -	127 18	69 12
<i>Na</i> -	130 29	69 24
<i>Tl</i> -	133 20	69 37
<i>F</i> -	137 0	69 55

Lamy und Des Cloizeaux fanden 130° 10' für  $2E$  in rotem Licht und 137° 45' in blauem Licht. Für  $2V_a$  fanden sie 76° 36' für Rot und 78° 16' für Blau.

Dispersion der Mittellinien. Die Beobachtungen in Zimmtöl zeigten, daß die erste Mittellinie um ein Viertel eines Grades dispergiert ist, indem sie für grünlichblaues *F*-Licht näher an der Axe *a* liegt als für rotes Licht. Lamy und Des Cloizeaux beobachteten eine ähnliche Dispersion von 5' zwischen Rot und Blau. Perrot konnte hinreichend durchsichtige Krystalle für optische Messungen nicht darstellen.

### Thallium-Zinkselenat $Tl_2Zn(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

Dieses Salz ließ sich nur mit Schwierigkeit in meßbaren Krystallen darstellen. Die Krystalle waren immer weiß und zum Teil undurchsichtig.

Glücklicherweise ist ein Dutzend kleiner Individuen erhalten worden, welche durchsichtiger als wie gewöhnlich und auch besser entwickelt waren. Nur solche Messungen, welche streng zuverlässig waren, sind in der folgenden Winkeltabelle aufgenommen worden. Zwei typische Krystalle sind in Fig. 3 und 4 dargestellt.

Fig. 3.

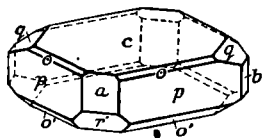
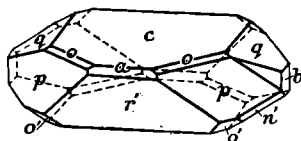


Fig. 4.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

Krystallklasse: Monosymmetrisch-prismatisch (holoëdrisch).

Axenverhältnis:  $a : b : c = 0,7479 : 1 : 0,5022$ . Werther gibt an:  
 $0,7442 : 1 : 0,5036$ .

Axenwinkel:  $\beta = 105^\circ 54'$ . Werther fand:  $105^\circ 54'$ .

Habitus: Dicktafelförmig parallel  $c\{001\}$ .

Beobachtete Formen:  $a\{100\}$ ,  $b\{010\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $p\{110\}$ ,  $q\{011\}$ ,  $o\{111\}$ ,  $o'\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $n'\{\bar{1}\bar{2}\bar{1}\}$ ,  $r'\{\bar{2}01\}$ .

## Morphologische Winkel des Thallium-Zinkselenats.

Winkel	Zahl der Messungen	Grenzen	Mittel beobachtet	Berechnet	Diff.	Werte von Werther
$\left\{ \begin{array}{l} ac = (100):(004) \\ as = (100):(104) \\ sc = (104):(004) \\ cr' = (004):(\overline{204}) \\ cs' = (004):(\overline{104}) \\ s'r' = (\overline{104}):(\overline{204}) \\ r'a = (\overline{204}):(\overline{100}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ — \\ — \\ 6 \\ — \\ — \\ 4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 73^{\circ}56' — 74^{\circ}22' \\ — \\ — \\ 63\ 37 — 64\ 4 \\ — \\ — \\ 41\ 46 — 42\ 14 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 74^{\circ} 8' \\ — \\ — \\ 63\ 50 \\ — \\ — \\ 42\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 74^{\circ} 6' \\ 45\ 30 \\ 28\ 36 \\ 63\ 54 \\ 38\ 20 \\ 25\ 34 \\ 42\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2' \\ — \\ — \\ 4 \\ — \\ — \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 74^{\circ} 9' \\ — \\ — \\ — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} ap = (100):(110) \\ pp' = (110):(120) \\ p'b = (120):(010) \\ pb = (110):(010) \\ pp = (110):(110) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ — \\ — \\ — \\ 4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 40 — 35\ 50 \\ — \\ — \\ — \\ 71^{\circ}24' — 71\ 46 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 45 \\ — \\ — \\ — \\ 71\ 32 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} * \\ 19\ 28 \\ 34\ 47 \\ 54\ 15 \\ 71\ 30 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \\ 71\ 42 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} cq = (004):(011) \\ qb = (011):(010) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 44 — 25\ 49 \\ 64\ 12 — 64\ 17 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 47 \\ 64\ 14 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} * \\ 64\ 13 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 51 \\ — \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} ao = (100):(111) \\ oq = (111):(011) \\ aq = (100):(011) \\ qo' = (011):(\overline{111}) \\ o'a = (\overline{111}):(\overline{100}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 1 \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 48\ 42 \\ 26\ 59 \\ 75\ 41 \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 48\ 43 \\ 27\ 0 \\ 75\ 43 \\ 34\ 32 \\ 69\ 45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 2 \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} co = (004):(111) \\ op = (111):(110) \\ cp = (004):(110) \\ po' = (110):(\overline{111}) \\ o'c = (\overline{111}):(\overline{004}) \\ pc = (110):(004) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 8 \\ 3 \\ 5 \\ 20 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ 77\ 3 — 76\ 45 \\ 57\ 57 — 58\ 19 \\ 44\ 10 — 44\ 54 \\ 102\ 26 — 103\ 13 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 8 \\ 42\ 56 \\ 77\ 9 \\ 58\ 7 \\ 44\ 36 \\ 102\ 51 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 15 \\ 42\ 54 \\ * \\ 58\ 12 \\ 44\ 39 \\ 102\ 51 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 7 \\ 2 \\ — \\ 5 \\ 3 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ 77\ 10 \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} bo = (010):(111) \\ os = (111):(101) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 17 \\ 19\ 43 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} bn' = (010):(\overline{124}) \\ n'o' = (\overline{124}):(\overline{111}) \\ bo' = (010):(\overline{111}) \\ o's' = (\overline{111}):(\overline{101}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 47\ 8 \\ 17\ 58 \\ 65\ 6 \\ 24\ 54 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} sq = (101):(011) \\ qn' = (011):(\overline{124}) \\ n'p = (\overline{124}):(\overline{110}) \\ qp = (011):(\overline{110}) \\ ps = (\overline{110}):(\overline{101}) \\ pq = (\overline{110}):(\overline{011}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 4 \\ 3 \\ 4 \\ — \\ 4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 35\ 18 — 35\ 54 \\ 51\ 20 — 51\ 22 \\ 86\ 41 — 87\ 15 \\ — \\ 92\ 42 — 93\ 21 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 35\ 36 \\ 51\ 21 \\ 86\ 59 \\ — \\ 93\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37\ 46 \\ 35\ 33 \\ 51\ 24 \\ 86\ 54 \\ 55\ 20 \\ 93\ 6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 3 \\ 0 \\ 5 \\ — \\ 6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} s'q = (\overline{101}):(\overline{011}) \\ qp = (011):(110) \\ ps' = (110):(101) \\ pq = (110):(011) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 3 \\ — \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 62\ 54 — 63\ 5 \\ — \\ 116\ 55 — 117\ 3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 63\ 1 \\ — \\ 116\ 59 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 4 \\ 62\ 58 \\ 71\ 58 \\ 117\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ 3 \\ — \\ 3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \\ — \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} r'o' = (\overline{204}):(\overline{111}) \\ o'p = (\overline{111}):(\overline{110}) \\ pr' = (110):(\overline{201}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 3 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ 52\ 56 — 53\ 5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 57 \\ 92\ 6 \\ 53\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 6 \\ 92\ 0 \\ 52\ 54 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9 \\ 6 \\ 7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} — \\ — \\ — \end{array} \right.$
Gesamtzahl der Messungen	94					

Die vorherrschenden Formen sind, nach der Ordnung ihrer gewöhnlichen Entwicklung:  $c$ ,  $p$ ,  $q$ ; die anderen sind klein, und  $n'$  ist nur bei gewissen Krystallisationen vorhanden. Werther beobachtete auch die Formen  $c$ ,  $p$ ,  $q$  vorherrschend und  $b$  und  $o'$  untergeordnet.

Flächenwinkel. Die Resultate werden in der Tabelle auf S. 196 gegeben. Die Zahl der berücksichtigten Messungen ist gering; denn es ist unzweifelhaft besser, nur einige wenige zuverlässige Winkelwerte als das Mittel einer größeren Zahl von weniger sicheren Werten anzunehmen.

Spaltbarkeit. Das Salz zeigt die gewöhnliche Spaltungsrichtung für die Reihe parallel zu  $r'\{\bar{2}01\}$ .

Bestimmungen des spezifischen Gewichtes wurden gemacht; die Resultate wurden aber zu stark durch die Undurchsichtigkeit beeinflusst, um zuverlässig zu sein. Ebenso war keine optische Untersuchung möglich wegen derselben Tatsache; denn jede geschliffene Schnittplatte oder Prisma erwies sich als ganz undurchsichtig.

### Erörterung der Resultate.

Die Untersuchung dieser beiden Thalliumsalze vollendet die Arbeit über eine typische Salzgruppe, die monosymmetrische Salzreihe  $R_2M(\overset{S}{Se}O_4)_2 \cdot 6H_2O$ , in welcher  $M$  Zink bedeutet, während  $R =$  Kalium, Rubidium, Cäsium, Ammonium oder Thallium ist. Die Verhältnisse der Salze der ersten vier  $R$ -Basen der Gruppe sind schon früher eingehend in dieser Zeitschrift beschrieben worden<sup>1)</sup>.

Morphologische Winkel. Diese werden für die ganze Zink-enthaltende Salzgruppe in der umstehenden Tabelle (S. 198) verglichen.

Ferner wird das systematische Krystallelement, der monosymmetrische Axenwinkel  $\beta$ , in der nachstehenden Tabelle verglichen:

#### Werte des Axenwinkels $\beta$ .

Für $KZn$ -Sulfat	104°48'	Für $KZn$ -Selenat	104°42'
- $RbZn$ -	105 53	- $RbZn$ -	105 46
- $CsZn$ -	107 4	- $CsZn$ -	106 11
- $(NH_4)Zn$ -	106 52	- $(NH_4)Zn$ -	106 44
- $TlZn$ -	106 46	- $TlZn$ -	105 54

Weiterhin wird eine andere lehrreiche Tabelle gegeben, in welcher die durchschnittliche und maximale Winkeländerung bei der Ersetzung des Kaliums durch die anderen vier Basen gezeigt wird.

1) Diese Zeitschr. 1893, 21, 505 f.



## Vergleichung der morphologischen Winkel.

Winkel	KZn Sulfat	RbZn Sulfat	CsZn Sulfat	(NH <sub>4</sub> )Zn Sulfat	TlZn Sulfat	KZn Selenat	RbZn Selenat	CsZn Selenat	(NH <sub>4</sub> )Zn Selenat	TlZn Selenat
$\left\{ \begin{array}{l} ac = (100):(001) \\ as = (100):(101) \\ sc = (101):(001) \\ cr' = (001):(\bar{2}01) \\ cs' = (001):(\bar{1}01) \\ s'r' = (\bar{1}01):(\bar{2}01) \\ r'a = (\bar{2}01):(\bar{1}00) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 75042' \\ 45\ 56 \\ 29\ 16 \\ 63\ 38 \\ 39\ 32 \\ 25\ 6 \\ 41\ 10 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 740\ 7' \\ 45\ 16 \\ 28\ 51 \\ 64\ 20 \\ 38\ 45 \\ 25\ 35 \\ 41\ 33 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 72059' \\ 44\ 28 \\ 28\ 34 \\ 65\ 15 \\ 39\ 9 \\ 26\ 6 \\ 41\ 46 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 730\ 8' \\ 44\ 40 \\ 28\ 28 \\ 64\ 56 \\ 38\ 55 \\ 26\ 1 \\ 41\ 56 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 73044' \\ 45\ 40 \\ 28\ 34 \\ 64\ 19 \\ 38\ 35 \\ 25\ 44 \\ 41\ 57 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 75048' \\ 46\ 19 \\ 29\ 29 \\ 63\ 12 \\ 38\ 22 \\ 24\ 50 \\ 41\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 74044' \\ 45\ 47 \\ 28\ 57 \\ 63\ 42 \\ 38\ 24 \\ 25\ 18 \\ 41\ 34 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 73049' \\ 45\ 3 \\ 28\ 46 \\ 64\ 36 \\ 38\ 52 \\ 25\ 44 \\ 41\ 35 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 73046' \\ 45\ 1 \\ 28\ 45 \\ 64\ 36 \\ 38\ 52 \\ 25\ 44 \\ 41\ 38 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 740\ 6' \\ 45\ 30 \\ 28\ 36 \\ 63\ 54 \\ 38\ 20 \\ 25\ 34 \\ 42\ 0 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} ap = (100):(110) \\ pp' = (110):(120) \\ p'b = (120):(010) \\ pb = (110):(010) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 37 \\ 19\ 28 \\ 34\ 55 \\ 54\ 23 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 22 \\ 19\ 28 \\ 35\ 10 \\ 54\ 38 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 51 \\ 19\ 28 \\ 35\ 41 \\ 55\ 9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 13 \\ 19\ 28 \\ 35\ 19 \\ 54\ 47 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 36\ 26 \\ 19\ 28 \\ 35\ 6 \\ 54\ 34 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 52 \\ 19\ 28 \\ 34\ 40 \\ 54\ 8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 38 \\ 19\ 28 \\ 34\ 54 \\ 54\ 22 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 4 \\ 19\ 28 \\ 35\ 28 \\ 54\ 56 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 26 \\ 19\ 28 \\ 35\ 6 \\ 54\ 34 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 45 \\ 19\ 28 \\ 34\ 47 \\ 54\ 15 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} cq = (001):(011) \\ qb = (011):(010) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 58 \\ 64\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 44 \\ 64\ 16 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 23 \\ 64\ 37 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 33 \\ 64\ 27 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 41 \\ 64\ 19 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 26\ 8 \\ 63\ 52 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 50 \\ 64\ 10 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 31 \\ 64\ 29 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 50 \\ 64\ 10 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 25\ 47 \\ 64\ 13 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} ao = (100):(111) \\ oq = (111):(011) \\ aq = (100):(011) \\ qo' = (011):(\bar{1}11) \\ o'a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 49\ 10 \\ 27\ 34 \\ 76\ 44 \\ 34\ 42 \\ 68\ 34 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 48\ 27 \\ 27\ 47 \\ 75\ 17 \\ 34\ 55 \\ 69\ 21 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 47\ 37 \\ 27\ 3 \\ 74\ 40 \\ 35\ 21 \\ 69\ 59 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 47\ 52 \\ 26\ 57 \\ 74\ 49 \\ 35\ 5 \\ 70\ 6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 48\ 22 \\ 27\ 0 \\ 75\ 22 \\ 34\ 51 \\ 69\ 47 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 49\ 35 \\ 27\ 42 \\ 77\ 17 \\ 34\ 31 \\ 68\ 12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 48\ 59 \\ 27\ 19 \\ 76\ 18 \\ 34\ 37 \\ 69\ 5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 48\ 12 \\ 27\ 14 \\ 75\ 26 \\ 35\ 6 \\ 69\ 28 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 48\ 15 \\ 27\ 11 \\ 75\ 43 \\ 35\ 0 \\ 69\ 34 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 48\ 43 \\ 27\ 0 \\ 75\ 43 \\ 34\ 32 \\ 69\ 45 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} co = (001):(111) \\ op = (111):(110) \\ cp = (001):(110) \\ po' = (110):(111) \\ o'c = (111):(001) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 54 \\ 43\ 7 \\ 78\ 1 \\ 57\ 14 \\ 44\ 45 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 24 \\ 42\ 42 \\ 77\ 6 \\ 57\ 59 \\ 44\ 55 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 33\ 54 \\ 42\ 12 \\ 76\ 6 \\ 58\ 42 \\ 45\ 12 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 33\ 57 \\ 42\ 20 \\ 76\ 17 \\ 58\ 38 \\ 45\ 5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 9 \\ 42\ 39 \\ 76\ 48 \\ 58\ 19 \\ 44\ 53 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 11 \\ 43\ 21 \\ 78\ 32 \\ 56\ 50 \\ 44\ 38 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 34 \\ 43\ 5 \\ 78\ 39 \\ 57\ 43 \\ 44\ 38 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 13 \\ 42\ 36 \\ 76\ 49 \\ 58\ 14 \\ 44\ 57 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 20 \\ 42\ 30 \\ 76\ 50 \\ 58\ 4 \\ 45\ 6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 15 \\ 42\ 54 \\ 77\ 9 \\ 58\ 12 \\ 44\ 39 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} bo = (010):(111) \\ os = (111):(101) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 5 \\ 19\ 55 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 24 \\ 19\ 36 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 51 \\ 19\ 9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 39 \\ 19\ 21 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 27 \\ 19\ 33 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 69\ 51 \\ 20\ 9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 13 \\ 19\ 47 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 37 \\ 19\ 23 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 23 \\ 19\ 37 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 70\ 17 \\ 19\ 43 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} bo' = (010):(\bar{1}11) \\ o's' = (\bar{1}11):(\bar{1}01) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 13 \\ 24\ 47 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 13 \\ 24\ 47 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 19 \\ 24\ 41 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 9 \\ 24\ 51 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 8 \\ 24\ 52 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 10 \\ 24\ 50 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 14 \\ 24\ 46 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 22 \\ 24\ 38 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 3 \\ 24\ 57 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 65\ 6 \\ 24\ 54 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} sq = (101):(011) \\ qp = (011):(\bar{1}10) \\ ps = (\bar{1}10):(\bar{1}01) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 38\ 21 \\ 86\ 5 \\ 55\ 34 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37\ 54 \\ 87\ 7 \\ 54\ 59 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37\ 27 \\ 88\ 24 \\ 54\ 9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37\ 31 \\ 88\ 0 \\ 54\ 29 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37\ 40 \\ 87\ 24 \\ 54\ 56 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 38\ 36 \\ 85\ 26 \\ 55\ 58 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 38\ 2 \\ 86\ 30 \\ 55\ 28 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37\ 43 \\ 87\ 37 \\ 54\ 40 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37\ 54 \\ 87\ 16 \\ 54\ 50 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 37\ 46 \\ 86\ 54 \\ 55\ 20 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} s'q = (\bar{1}01):(011) \\ qp = (011):(110) \\ ps' = (110):(\bar{1}01) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 19 \\ 63\ 47 \\ 70\ 54 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 22 \\ 63\ 6 \\ 71\ 32 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 31 \\ 62\ 29 \\ 72\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 25 \\ 62\ 27 \\ 72\ 8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 13 \\ 62\ 48 \\ 71\ 59 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 15 \\ 64\ 7 \\ 70\ 38 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 8 \\ 63\ 30 \\ 71\ 22 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 21 \\ 63\ 5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 31 \\ 62\ 46 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 45\ 4 \\ 62\ 58 \\ 71\ 58 \end{array} \right.$
$\left\{ \begin{array}{l} r'o' = (\bar{2}01):(\bar{1}11) \\ o'p = (\bar{1}11):(110) \\ pr' = (110):(201) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 42 \\ 93\ 2 \\ 52\ 16 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 1 \\ 92\ 36 \\ 52\ 23 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 19 \\ 92\ 25 \\ 52\ 16 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 22 \\ 92\ 4 \\ 52\ 34 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 11 \\ 92\ 7 \\ 52\ 42 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 33 \\ 93\ 10 \\ 52\ 17 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 34\ 49 \\ 92\ 39 \\ 52\ 32 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 2 \\ 92\ 43 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 14 \\ 92\ 17 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 35\ 6 \\ 92\ 0 \\ 52\ 54 \end{array} \right.$

(Hierher die Tabelle der durchschn. u. max. Winkelveränder. auf S. 199 oben.)

Aus diesen Tabellen leitet man, was die Thalliumsalze betrifft, die folgenden Resultate ab:

Die Axenwinkel  $\beta$  des Thalliumsalzes jeder Gruppe liegt in der Mitte zwischen den Werten dieses Winkels für die Rubidium- und Cäsiumsalze jener Gruppe.

Tabelle der durchschnittlichen und maximalen Winkelveränderungen.

Gruppe	Durchschnittl. Veränderung bei Ersetzung von <i>K</i> durch				Maximale Veränderung bei Ersetzung von <i>K</i> durch			
	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	<i>NH<sub>4</sub></i>	<i>Tl</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	<i>NH<sub>4</sub></i>	<i>Tl</i>
<i>Zn</i> -Sulfatgruppe	26'	56'	50'	35'	65'	139'	124'	88'
<i>Zn</i> -Selenatgruppe	27	52	49	41	64	131	122	102

Von 36 verglichenen Winkeln zeigen 33 bei beiden Sulfaten und Selenaten eine Veränderung nach derselben Richtung, wie sie beobachtet wird, wenn Kalium durch Rubidium oder Cäsium ersetzt wird. Von diesen 33 zeigen 24 im Falle des Sulfats und 25 im Falle des Selenats eine Veränderung, welche größer ist als diejenige, welche von der Ersetzung des Kaliums durch Rubidium hervorgebracht wird; 20 resp. 17 dieser Winkel liegen zwischen den Werten für das Rubidium- und das Cäsiumsalz, während die übrigen 4 resp. 8 außerhalb der Werte für das Cäsiumsalz liegen.

Die durchschnittlichen und maximalen Veränderungen, wenn Kalium durch Thallium ersetzt wird, liegen in der Mitte zwischen denjenigen, welche hervorgebracht werden, wenn Kalium durch Rubidium resp. Cäsium ersetzt wird.

Es geht also, was die morphologischen Eigenschaften der Thalliumsalze dieser monosymmetrischen Reihe betrifft, hieraus dieselbe Tatsache klar hervor, wie aus der Untersuchung über die einfachen normalen Sulfate und Selenate der Alkalien, nämlich, daß die Wirkung der Ersetzung durch Thallium nicht im Verhältnis zu seinem Atomgewicht steht, sondern daß die Winkel nur solche sind, welche erlauben, daß man die Thalliumsalze als Glieder derselben isomorphen Reihe classificieren kann, wenn man einer »isomorphen Reihe« die strenge Definition zuschreibt, welche am Ende der letzten Mitteilung über Thalliumsulfat und -Selenat gegeben worden ist. Ein Fortschreiten nach dem Atomgewicht — wie in den Fällen von Kalium, Rubidium und Cäsium — ist keinesfalls zu bemerken.

Also ist es klar, daß die abweichende Natur des Thalliums — mit der streng eutropischen Reihe Kalium, Rubidium, Cäsium verglichen — bewirkt, daß man Thallium nicht in derselben eutropischen Reihe classificieren kann und daß die Kaliumsalze nur der weiteren »isomorphen Reihe« angehören, welche in der früheren Mitteilung definiert worden ist.

Morphologische Axenverhältnisse. Diese werden in der nachstehenden Tabelle verglichen:

Salz:	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>	Salz:	<i>a</i> : <i>b</i> : <i>c</i>
<i>KZn</i> -Sulfat	0,7443 : 1 : 0,5044	<i>KZn</i> -Selenat	0,7458 : 1 : 0,5073
<i>RbZn</i> -	0,7373 : 1 : 0,5044	<i>RbZn</i> -	0,7431 : 1 : 0,5049
( <i>NH</i> <sub>4</sub> ) <i>Zn</i> -	0,7368 : 1 : 0,4997	( <i>NH</i> <sub>4</sub> ) <i>Zn</i> -	0,7409 : 1 : 0,5040
<i>CsZn</i> -	0,7274 : 1 : 0,4960	<i>CsZn</i> -	0,7314 : 1 : 0,4971
<i>TlZn</i> -	0,7443 : 1 : 0,5010	<i>TlZn</i> -	0,7479 : 1 : 0,5022

Über diese Verhältnisse kann man nur sagen, daß sie beweisen, daß diese Thalliumsalze derselben isomorphen Reihe wie diejenigen von Kalium, Rubidium und Cäsium angehören.

Volumen. Die spezifischen Gewichte, molekularen Volumina und topischen Axenverhältnisse des schwefelsauren Thalliumsalzes werden in der folgenden Tabelle mit denjenigen der analogen Salze von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium verglichen.

Volumconstanten.

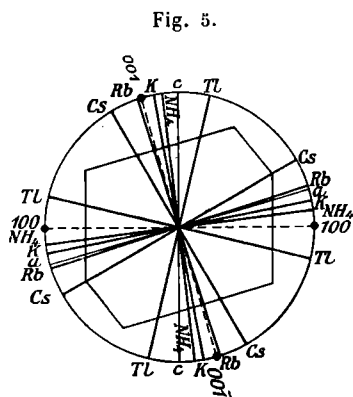
	Spec. Gew. bei 20°/40	Molekular- volumina	Topische Axenverhältnisse		
			$\chi$	$\psi$	$\omega$
<i>KZn</i> -Sulfat	2,246	196,16	6,0462	8,1562	4,1141
<i>RbZn</i> -	2,594	205,58	6,1436	8,3326	4,1754
<i>CsZn</i> -	2,875	217,97	6,2415	8,5808	4,2561
( <i>NH</i> <sub>4</sub> ) <i>Zn</i> -	1,932	206,38	6,1648	8,3670	4,1810
<i>TlZn</i> -	3,720	206,45	6,1787	8,3351	4,1759

Das spec. Gewicht des Thalliumsalzes ist, wie zu erwarten war, viel höher als das irgend eines anderen Gliedes der Gruppe. Jedoch ist das molekulare Volumen um weniger als eine Einheit höher als dasjenige des Rubidiumsulfates, und fast ebenso groß wie dasjenige des Ammoniumsulfates, welches das leichteste Glied der Reihe ist. Die topischen Axenverhältnisse des Thallium-, Ammonium- und Rubidiumsulfates sind ebenfalls beinahe identisch.

In dieser Reihe scheinen also die Thalliumdoppelsalze in Rücksicht auf ihre Volumina und Structurgrößen den Rubidium- und Ammoniumsulfaten sehr nahe zu stehen, genau wie es für die einfachen Thalliumsalze in der früheren Mitteilung gezeigt worden ist.

Orientierung des optischen Ellipsoids. Die relativen Stellungen der optischen Ellipsoide der fünf Doppelsalze der Zinkgruppe sind aus Fig. 5 ersichtlich, bei

welcher die ausgezogenen Linien die in der Symmetrieebene liegenden Mittellinien repräsentieren. Diejenigen, welche in der Gegend der krystallo-



graphischen Axe  $a$  liegen, sind die ersten Mittellinien und diejenigen in der Nähe der verticalen Axe  $c$  die zweiten Mittellinien. Die Einführung des Thalliums anstatt Kalium bringt eine beträchtliche nach rückwärts gerichtete Drehung des optischen Ellipsoids hervor, während die Ersetzung des Kaliums durch Rubidium oder Cäsium eine regelmäßige Drehung nach vorwärts hervorruft.

Die Wirkung ähnelt derjenigen, welche im Falle der Einführung des Ammoniums eintritt, aber sie ist bei Thallium viel stärker, so daß die zweite Mittellinie hinter die verticale Axe  $c$  geworfen wird.

Brechungsexponenten. Das Thalliumsalz zeigt seine Individualität und Abweichung von den Salzen der wahren Alkalimetalle, indem es außerordentlich hohe Refraction besitzt, ebenso stärkere Dispersion und Doppelbrechung. Auch ist das Zeichen der letzteren ein anderes, nämlich negativ.

Die Brechungsexponenten und die Doppelbrechung wurden nachstehend tabellarisch zusammengestellt und diese Tabelle wird das Gesagte klar machen.

#### Brechungsexponenten.

Index:	Licht:	<i>KZn</i> -Sulfat:	<i>RbZn</i> -Sulfat:	$(\text{NH}_4)\text{Zn}$ -Sulfat:	<i>CsZn</i> -Sulfat:	<i>TlZn</i> -Sulfat:
$\alpha$	<i>Li</i>	1,4748	1,4807	1,4858	1,4994	1,5880
	<i>C</i>	1,4752	1,4811	1,4862	1,4998	1,5887
	<i>Na</i>	1,4775	1,4833	1,4888	1,5022	1,5931
	<i>Tl</i>	1,4797	1,4857	1,4914	1,5047	1,5978
	<i>F</i>	1,4826	1,4886	1,4947	1,5079	1,6033
	<i>G</i>	1,4866	1,4929	1,4992	1,5125	1,6121
$\beta$	<i>Li</i>	1,4805	1,4856	1,4900	1,5020	1,6038
	<i>C</i>	1,4809	1,4860	1,4904	1,5024	1,6046
	<i>Na</i>	1,4833	1,4884	1,4930	1,5048	1,6093
	<i>Tl</i>	1,4857	1,4908	1,4957	1,5073	1,6143
	<i>F</i>	1,4889	1,4938	1,4990	1,5104	1,6203
	<i>G</i>	1,4929	1,4980	1,5036	1,5151	1,6295
$\gamma$	<i>Li</i>	1,4938	1,4947	1,4963	1,5064	1,6111
	<i>C</i>	1,4942	1,4951	1,4967	1,5068	1,6119
	<i>Na</i>	1,4969	1,4975	1,4994	1,5093	1,6168
	<i>Tl</i>	1,4994	1,5001	1,5021	1,5119	1,6219
	<i>F</i>	1,5027	1,5033	1,5056	1,5152	1,6281
	<i>G</i>	1,5067	1,5078	1,5102	1,5199	1,6377

Mittlerer Brechungsexponent  $\frac{1}{3}(\alpha + \beta + \gamma)$  für *Na*-Licht.

Für <i>KZn</i> -Sulfat	1,4859
- <i>RbZn</i> -	1,4897
- $(\text{NH}_4)\text{Zn}$ -	1,4937
- <i>CsZn</i> -	1,5054
- <i>TlZn</i> -	1,6064

Doppelbrechung  $Na_{\gamma} - \alpha$ .

Salz:	Zeichen:	Wert:
<i>KZn</i> -Sulfat	+	0,0194
<i>RbZn</i> -	+	0,0142
$(NH_4)Zn$ -	+	0,0106
<i>CsZn</i> -	+	0,0071
<i>TlZn</i> -	—	0,0237

Molekulare optische Constanten. Die Werte dieser Constanten für Thallium-Zinksulfat werden mit denjenigen für die anderen Salze der Gruppe in den nächsten Tabellen verglichen.

## Molekulare Refraction und Dispersion (Lorenz).

Salz	Molekulare Refraction $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = m$						Molek. Dispersion $mg - mc$		
	Für Strahl $C(H_\alpha)$			Für Strahl $(H_\gamma)$ bei $G$					
	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>KZn</i> -Sulfat	55,25	55,84	57,12	56,37	57,00	58,35	1,12	1,19	1,23
<i>RbZn</i> -	58,51	59,02	59,96	59,73	60,26	61,26	1,22	1,24	1,30
$(NH_4)Zn$ -	59,27	59,74	60,36	60,62	61,07	61,74	1,35	1,36	1,38
<i>CsZn</i> -	64,09	64,37	64,85	65,46	65,74	66,25	1,37	1,37	1,40
<i>TlZn</i> -	69,54	71,07	71,75	71,77	73,40	74,17	2,23	2,33	2,42

Molekulare Refraction (Gladstone und Dale)  $\frac{n - 1}{d} M$  für Strahl  $C$ .

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Kalium-Zinksulfat	93,24	94,33	96,94
Rubidium -	98,94	99,94	101,78
Ammonium -	100,34	101,24	102,51
Cäsium -	108,94	109,51	110,47
Thallium -	121,53	124,82	126,33

Mittlere Molekulare Refraction  $\frac{1}{3}(\alpha + \beta + \gamma)$  für Strahl  $C$ .

<i>KZn</i> -Sulfat	94,83
<i>RbZn</i> -	100,20
$(NH_4)Zn$ -	101,35
<i>CsZn</i> -	109,64
<i>TlZn</i> -	124,23

Aus diesen Tabellen geht klar hervor, daß die molekulare Refraction des Thalliumsalzes diejenige für die anderen Salze der Gruppe weit übertrifft, gleichgültig, welche Formel immer man anwendet, oder ob man bestimmte Richtungen oder den Mittelwert für den ganzen Krystall betrachtet.

Axenverhältnisse der optischen Indicatrix. Diese werden in der folgenden Tabelle verglichen, erstens, wenn man den  $\beta$ -Wert für jedes

Salz als Einheit nimmt (diese Verhältnisse bestimmen den optischen Axenwinkel), und zweitens, wenn man den  $\beta$ -Wert des Kaliumsalzes als Einheit für sämtliche Salze der Gruppe nimmt (diese Verhältnisse zeigen die volle Veränderung des Ellipsoids, wenn man von einem Salze zum anderen übergeht).

#### Axenverhältnisse der optischen Indicatrix.

	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<i>KZn</i> -Sulfat	0,9964	: 4	: 1,0092	0,9964	: 4	: 1,0092
<i>RbZn</i> -	0,9966	: 4	: 1,0064	1,0000	: 1,0034	: 1,0096
( <i>NH<sub>4</sub></i> ) <i>Zn</i> -	0,9972	: 4	: 1,0043	1,0037	: 1,0065	: 1,0109
<i>CsZn</i> -	0,9983	: 4	: 1,0030	1,0127	: 1,0145	: 1,0175
<i>TlZn</i> -	0,9899	: 4	: 1,0047	1,0740	: 1,0850	: 1,0900

Aus der zweiten Verhältnissreihe geht klar hervor, daß die optische Indicatrix des Thalliumsalzes, mit den Indicatrices der anderen vier Salze der Gruppe verglichen, nach sämtlichen Richtungen sehr ausgedehnt ist, was ebenfalls den abweichenden optischen Charakter der Thalliumsalze andeutet.

Die Verhältnisse der ersten Reihe, welche die optischen Axenwinkel bestimmen, sind nicht streng vergleichbar, da das Thalliumsalz, was das Zeichen der Doppelbrechung betrifft, negativ ist, während die anderen Salze positiv sind.

Man kann also nur sagen, daß diese ersten Axenverhältnisse die außerordentliche optische Natur des Thalliumsalzes andeuten.

Optische Axenwinkel. Die Werte des optischen Axenwinkels werden in der nächsten Tabelle verglichen:

#### Optische Axenwinkel $2V_\alpha$ .

	<i>KZn</i> -Sulfat:	<i>RbZn</i> -Sulfat:	<i>CsZn</i> -Sulfat:	( <i>NH<sub>4</sub></i> ) <i>Zn</i> -Sulfat:	<i>TlZn</i> -Sulfat:
<i>Li</i>	68° 17'	73° 42'	74° 30'	78° 57'	69° 8'
<i>C</i>	68 16	73 40	74 27	78 58	69 12
<i>Na</i>	68 14	73 33	74 11	79 0	69 24
<i>Tl</i>	68 12	73 27	73 52	79 2	69 37
<i>F</i>	68 9	73 18	73 31	79 3	69 55

Der Wert des optischen Axenwinkels des Thalliumsalzes liegt also zwischen den Werten von  $2V_\alpha$  für das Kalium- und das Rubidiumsalz. Die erste Mittellinie ist aber eine verschiedene; denn sie ist jetzt die Axe  $\alpha$  der Indicatrix, während bei den anderen Salzen  $\gamma$  die erste Mittellinie ist.

#### Allgemeine Schlußfolgerungen.

Die Hauptschlußfolgerung aus dieser Untersuchung besagt, daß die morphologischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle der Thallium-

enthaltenden Doppelsalze der Reihe  $R_2M(S_{Se}O_4)_2 \cdot 6H_2O$  solche sind, welche mit ihrer Einbeziehung in dieser isomorphen Reihe übereinstimmen, zu der man sie wegen ihrer chemischen Zusammensetzung stellen würde; eine Stellung aber in der mehr ausschließlichen eutropischen Reihe innerhalb der isomorphen Reihe kann man ihnen nicht zuschreiben, denn die Glieder einer solchen eutropischen Reihe folgen dem Gesetze des Fortschreitens nach dem Atomgewichte der vertauschbaren Metalle. Die Definition einer isomorphen Reihe, welche sie einschließt, ist diejenige, welche in der früheren Mitteilung gegeben worden ist, nämlich eine Reihe, deren Glieder eine spezifische chemische Analogie tragen, mit ähnlicher Symmetrie krystallisieren und Formen entwickeln, deren Flächenwinkel nur um einen noch nicht  $3^\circ$  erreichenden Betrag verschieden sind (maximale beobachtete Differenz =  $2^\circ 21'$ ). Die eutropische Reihe schließt nur die Salze ein, deren vertauschbare elektropositiven oder elektronegativen chemischen Elemente streng zu derselben Familiengruppe des periodischen Systems gehören.

Die Salze von Kalium, Rubidium und Cäsium sind also eutropisch isomorph, progressiv nach dem Atomgewicht, wie es auch die einfachen oder doppelten Sulfate von irgend einem dieser Metalle mit den entsprechenden Selenaten sind, und sogar auch das Sulfat mit dem Selenat des Thalliums oder die Thallium-enthaltenden Doppelsulfate mit den Doppelselenaten. Doch ist Thalliumsulfat nicht eutropisch, sondern nur gewöhnlich isomorph mit Kaliumsulfat. Es ist also klar, daß Thallium nicht derselben Gruppe wie die wahren Alkalimetalle angehört.

Die Stellung des Thalliums sowohl in den einfachen als in den Doppelsalzen ist sehr nahe derjenigen des Ammoniums, und daher auch derjenigen des Rubidiums, mit der Ausnahme, daß die Thalliumsalze außerordentlich großes Brechungsvermögen besitzen, d. h. daß sie colossalen Widerstand gegen die Lichtschwingungen bieten, wodurch sie in allen ihren optischen Eigenschaften eine isolierte Ausnahmestellung einnehmen.

Die Schlußfolgerungen, welche aus der früheren Untersuchung über die einfachen Salze abgeleitet worden sind, werden durch die Resultate der gegenwärtigen Untersuchung über die Doppelsalze also vollauf bestätigt. Die jetzt untersuchte Zinkgruppe bildet ein sehr typisches Beispiel unter den acht Gruppen der ganzen Doppelsulfatreihe, und die Thallium-enthaltenden Salze dieser Gruppe sind die bestentwickelten der sämtlichen Thallium-enthaltenden Salze der ganzen Reihe; sie sind bis jetzt die einzigen, welche für eine eingehende Untersuchung genügende Krystalle lieferten.