

# XV. Die Krystallgestalt der Verbindung $H_{10}Tl_2B_{12}O_{24}$ .

Von

Rudolf Scharizer in Graz.

(Mit 5 Textfiguren.)

Die Verbindung  $H_{10}Tl_2B_{12}O_{24}$  wurde von Herrn Dr. Hans Buchtala, Privatdozent für medizinische Chemie, im Laboratorium des Herrn Hofrates Professor K. Hoffmann in Graz auf folgende Weise hergestellt<sup>1)</sup>. »Eine kochende Lösung von Thalliumkarbonat wird solange mit Borsäure versetzt, bis sie sauer reagiert, dann noch 40 Minuten weiter gekocht und hierauf zum Krystallisieren hingestellt.«

Fig. 1.

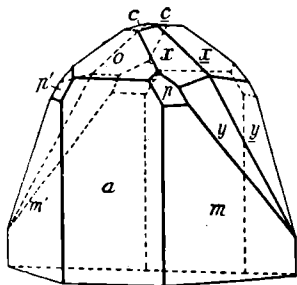
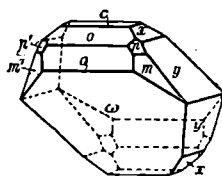


Fig. 2.

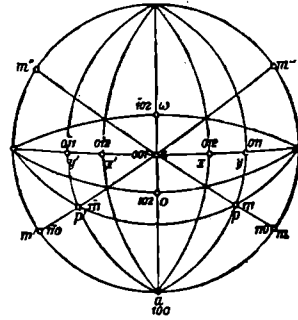


Die Krystalle, die mir zur krystallographischen Untersuchung übergeben worden waren, waren zu Krusten innig verwachsen und daher nur teilweise von Krystallflächen begrenzt. Sie zeigten fast ausschließlich den in Fig. 1 abgebildeten Habitus, nur mit dem Unterschied, daß manchmal die Flächen  $c$  ganz verschwinden und die Flächen  $x$  sich unmittelbar berühren. Nur an zwei Krystallen konnte ich einen Habitus beobachten, wie er in Fig. 2 dargestellt ist.

1) Journ. f. prakt. Chem. (Neue Folge) 1913, 88, 776.

Schon die orientierenden Messungen ließen erkennen, daß die Krystalle vom ersterwähnten Habitus Zwillinge seien, während die anderen einfache Krystalle darstellen. Diese Erkenntnis wurde später noch darauf gestützt, daß auf Spaltblättchen nach  $c$  einspringende Winkel beobachtet werden konnten, deren Kante parallel zu  $a$  verlief. Da ich die Fläche  $a$  als  $\{100\}$  annahm, so stellen diese Krystalle Zwillinge nach dieser Fläche dar. Manchmal sind auch zwei solcher Zwillinge so miteinander verwachsen, daß deren Symmetrieebenen anscheinend aufeinander senkrecht stehen.

Fig. 3.



Die Ausbildung der Krystalle war keine gute. Die meisten Flächen ergaben mehrfache Signale. Sichergestellt wurden die Formen:  $a\{100\}$ ,  $c\{001\}$ ,  $o\{102\}$ ,  $x\{012\}$ ,  $y\{011\}$ ,  $m\{110\}$  und  $p\{111\}$ . An den einfachen Krystallen trat noch die Form  $\omega\{\bar{1}02\}$  hinzu, nach welcher dieselben stets tafelartig entwickelt waren. Fig. 3 gibt ein stereographisches Bild der Flächenverteilung am einfachen Krystall.

Unter Annahme der Monosymmetrie und unter Zugrundelegung der Winkel:

$$a : c = (100) : (001) = 85^\circ 35'$$

$$p : p' = (111) : (1\bar{1}1) = 99^\circ 34'$$

und

$$a : o = (100) : (102) = 55^\circ 8'$$

berechnen sich die krystallographischen Konstanten zu:

$$a : b : c = 1,5827 : 1 : 1,9546; \quad \eta = 94^\circ 25'.$$

In nachstehender Tabelle sind die aus diesem Axenverhältnis berechneten Winkelwerte mit den am besten Krystall beobachteten zusammengestellt.

		Berechnet	Beobachtet	Beob.—Rech.
$a : c$	$(100) : (001)$	$85^\circ 35' *$	$85^\circ 37'$	$+ 2'$
$a : o$	$(100) : (102)$	$55 \ 8$	$55 \ 8$	$\pm 0$
$c : o$	$(001) : (102)$	$30 \ 27$	—	—
$a : m$	$(100) : (110)$	$57 \ 42$	$57 \ 30$	$- 12$
$a : m'$	$(100) : (1\bar{1}0)$	$57 \ 42$	$57 \ 34$	$- 8$
$m : m''$	$(110) : (1\bar{1}0)$	$64 \ 36$	—	—
$a : p$	$(100) : (111)$	$59 \ 4$	$59 \ 2$	$- 2$
$a : p'$	$(100) : (1\bar{1}1)$	$59 \ 4$	$59 \ 8$	$+ 4$
$p : m$	$(111) : (110)$	$23 \ 3$	$23 \ 5$	$+ 2$
$p' : m'$	$(1\bar{1}1) : (1\bar{1}0)$	$23 \ 3$	$22 \ 30$	$- 33$

		Berechnet	Beobachtet	Beob.—Rech.
$p : o$	(111):(102)	52° 5'	52° 7'	+ 2'
$p' : o$	(111):(102)	52 5	52 2	— 3
$p : c$	(111):(001)	64 35	—	—
$p' : p$	(111):(111)	99 34	99 34	± 0
$m : o$	(110):(102)	72 13	72 10	— 3
$m' : o$	(110):(102)	72 13	71 24	— 49
$m : y$	(110):(011)	39 34	40 23	— 49
$m : x$	(110):(012)	51 45	51 25	— 20
$p : y$	(111):(011)	28 55	28 54	— 1
$p' : y'$	(111):(011)	28 55	28 59	+ 4
$p : x$	(111):(012)	32 51	32 39	— 12
$o : y$	(102):(011)	66 59	66 6	— 53
$o : x$	(102):(012)	54 51	52 30	+ 39
$a : x$	(100):(012)	86 50	86 51	+ 1
$x : y$	(012):(011)	18 36	16 47	— 1° 49'
$x : x$	(012):(012)	6 20	5 52	— 28'
$y : y$	(011):(011)	4 2	3 55	— 7
$c : c$	(001):(001)	8 50	8 54*	+ 4
$c : c$	(001):(001)	8 50	8 26	— 24

\* An Spaltflächen gemessen.

Die Kolumne »Beobachtung—Rechnung« zeigt nun, daß die gemachten Voraussetzungen bezüglich der Flächen  $a$ ,  $c$ ,  $o$ ,  $m$ ,  $p$  und  $p'$  gute Übereinstimmung geben, daß aber die Abweichungen bei den auf  $x$  und  $y$  Bezug habenden Werten ziemlich groß sind, soweit sie nicht durch  $a$  gehende Zonen betreffen. Besonders auffallend ist die Differenz beim Winkel  $x:y$ . Daß hier kein Beobachtungsfehler vorliegt, beweist der Umstand, daß Beobachtung und Rechnung besser stimmen, wenn man die Winkel  $cx$  und  $cy$  aus den beobachteten Werten  $ox = 52^\circ 30'$  und  $oy = 66^\circ 6'$ , sowie  $co = 30^\circ 27'$  berechnet. Man erhält dann

$$\begin{aligned} cx &= 45^\circ 5' \text{ soll sein } 44^\circ 14', \\ cy &= 61 58 \quad \text{»} \quad \text{»} \quad 62 50 \\ \underline{xy} &= 46^\circ 53' \text{ beobachtet } 46^\circ 47'. \end{aligned}$$

Die Flächen  $x$  und  $y$  müssen daher als influenzierte Flächen angesehen werden. Sie sind beide um 51' bzw. 52' gegeneinander von der normalen Lage abgerückt<sup>1)</sup>.

1) Wollte man aus dem Winkel  $(012):(011) = 46^\circ 47'$  und den Indices  $l = 1$ ,  $l' = 2$  nach der Formel  $\frac{\cotg cx}{\cotg cy} = \frac{2}{1}$ , worin  $cy = cx + 46^\circ 47'$  gesetzt werden kann,  $cx$  berechnen, so ergibt sich  $\cotg cx = \frac{\cotg 46^\circ 47'}{2} \pm \sqrt{\frac{\cotg^2 46^\circ 47' - 8}{4}}$  für  $cx$  der Wert  $51^\circ 35'$  und  $cy = 68^\circ 22'$  oder für  $by = 21^\circ 38'$  und  $bx = 38^\circ 25'$ , welche Werte aber den beobachteten Zonenverbänden widersprechen.

Auf der Spaltfläche (100) ist der Austritt beider optischer Axen zu beobachten. Die Axenebene steht senkrecht auf der Symmetrieebene, die Mittellinie ist positiv und der Axenwinkel wurde mittels der Schwarzmänn'schen Axenwinkelskala zu  $27^{\circ} 30'$  bestimmt. Die Dispersion der optischen Axen ist  $\rho < v$ .

Durch die natürliche Fläche  $a$  sind selten ungestörte Axenbilder zu beobachten. Einmal beobachtete ich das in Fig. 4 abgebildete Axenbild. Bezeichnet man die beiden oberen Axenpunkte mit  $a$  und  $b$ , die beiden unteren mit  $c$  und  $d$ , so ist der wieder mit der Schwarzmänn'schen Skala ermittelte Abstand

$$a : b = 26^{\circ}, \quad b : d = 34^{\circ}, \quad a : d = 43^{\circ}.$$

Dieses Zwillingsaxenbild scheint dadurch erklärt werden zu können, daß zur Zwillingsbildung nach {100} noch eine Durchkreuzung hinzutritt. Aus obigen Winkelwerten würde sich die scheinbare Neigung der spitzen Bisektrix zur Normalen auf (100) zu  $17^{\circ}$  ergeben.

Da nach (010) keine Spaltung besteht, konnte die Auslöschungsschiefe auf dieser Fläche nicht bestimmt werden. An einem zufällig erhaltenen Blättchen, das Felderteilung zeigte, wurden Auslöschungen zur Zwillingskante von  $43^{\circ} 5'$  und  $7^{\circ} 26'$  gemessen. Diese Ungleichheit der Winkelwerte rechts und links von der Zwillingskante ist sicherlich nur die Folge des Umstandes, daß dieses Blättchen nicht vollkommen parallel zu (010) war.

Auf der Spaltfläche nach  $c$ , sowie auf den natürlichen  $c$ -Flächen konnten keine merklichen Abweichungen von der Parallelität der Schwingungsrichtungen parallel und senkrecht zur Symmetrieebene beobachtet werden.

Auf {100} zeigten einzelne Krystalle Ätzfiguren von nebeneinanderstehender Gestalt (Fig. 5). Auch diese stehen mit der angenommenen Monosymmetrie im Einklang.

Fig. 4.

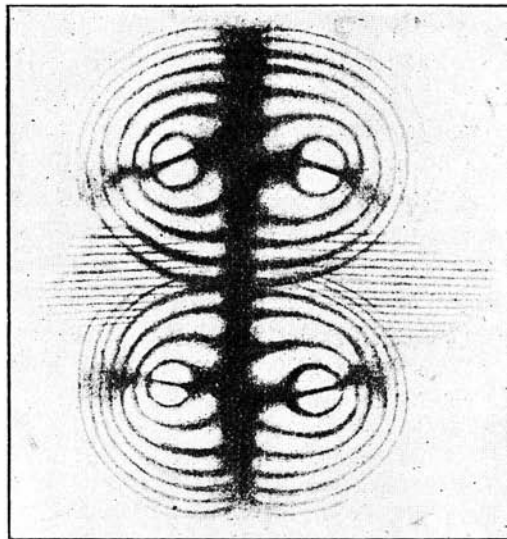


Fig. 5.



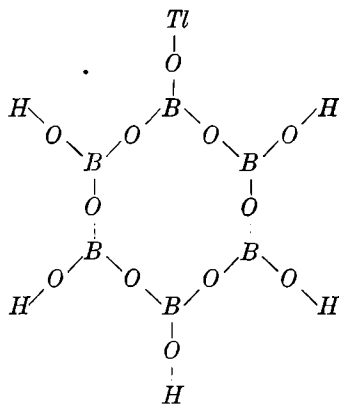
### Bemerkung über die Konstitution der Thalliumborate.

Herr Dr. Hans Buchtala schreibt in seiner eingangs genannten Arbeit die chemische Formel der untersuchten Verbindung:  $Tl_2B_{12}O_{19} + 5 \text{ aq.}$  In einem Gespräch über diesen Gegenstand begründete Dr. Buchtala diese Schreibweise damit, daß das Wasser aus dieser Verbindung schon bei  $150^\circ$  entweiche.

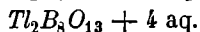
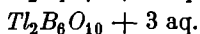
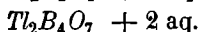
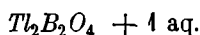
Die Temperatur, bei welcher Wasser von einer Verbindung abgespalten wird, ist keineswegs ein zuverlässiges Kriterium dafür, ob Krystall- bzw. Konstitutionswasser vorliegt. Es sei nur darauf hingewiesen, daß die Verbindung  $Cu[HO]_2$  ihr gesamtes Wasser, das doch zweifellos Konstitutionswasser ist, schon bei  $77^\circ$  verliert, daß andererseits der Voltait, wie Tschermak und ich nachgewiesen haben, sein Wasser erst bei  $200^\circ$  abzugeben anfängt und daß es schwer ist, auf Grund unserer heutigen Anschauungen über die Bindung der Atome im Molekül, dieses erst bei so hohen Temperaturen entweichende Wasser als Konstitutionswasser zu deuten.

Auch von der Borsäure  $[H_3BO_3]$  ist bekannt, daß sie bei  $70^\circ$  Wasser, also wiederum typisches Konstitutionswasser, abzugeben beginnt und sich bei  $400^\circ$  in die Metaborsäure  $[HBO_2]$  umwandelt. Über die Temperatur, bei welcher die Metaborsäure ihr Wasser verliert, fand ich in der Literatur keine Angabe.

Ich halte die Annahme, daß das Wasser der untersuchten Verbindung in seiner Gänze noch Konstitutionswasser sei, für mehr als wahrscheinlich, zumal dadurch diese Verbindung den Charakter eines sauren Salzes einer hochmolekularen Metaborsäure annimmt. Ich schrieb daher die Formel  $Tl_2H_{10}B_{12}O_{24}$ . Eine Strukturformel dieser Verbindung läßt sich nur bei Annahme einer ringförmigen Bindung analog dem Benzolring aufstellen. Sie würde für die halbe Formel lauten:



Dr. Buchtala hat noch andere Thalliumborate hergestellt, so

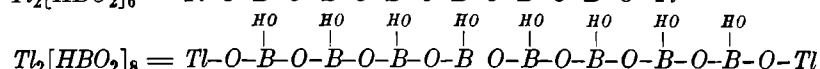
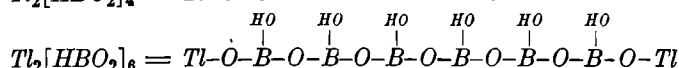
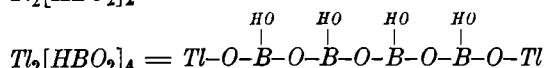
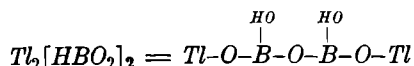


Jede nachfolgende Verbindung unterscheidet sich von der vorhergehenden durch ein Plus von  $B_2O_3 + \text{aq.}$  Dies ist ein Verhalten, wie man es bei den homologen Reihen der organischen Verbindungen zu sehen gewohnt ist, und wenn man auch hier das Wasser als Konstitutionswasser ansieht, so könnte man wie bei den homologen Reihen für obige vier Salze eine gemeinsame allgemeine Formel:



aufstellen.

Die homologen Reihen der organischen Chemie haben aber sehr oft eine kettenartige Bindung, und solche Kettenformeln würden auch sehr einfach der Konstitution der oben genannten Salze gerecht werden.



Dadurch soll aber keineswegs der Anschein erweckt werden, als ob ich alles Wasser in den bekannten Boraten nur als Konstitutionswasser angesehen wissen wollte. Der gewöhnliche Borax enthält zweifellos Krystallwasser. Eine andere Frage aber wäre es, ob auch der sogenannte oktaëdrische Borax, der sich aus Boraxlösungen bei  $70^\circ$  abscheidet, noch solches enthält und nicht als das saure Salz der Orthoborsäure aufzufassen ist, denn  $Na_2B_4O_{17} + 5 \text{ aq.} = Na_2H_{10}B_4O_{12} = NaH_5[BO_3]_2$ .

Nachtrag. An Spaltblättchen nach  $\{001\}$  und  $\{100\}$  wurden nach der Immersionsmethode

$$n_p = 1,496, \quad n_m = 1,502 \quad \text{und} \quad n_g = 1,568$$

bestimmt. Daraus berechnet sich  $VV$  zu  $16^\circ 41'$  und  $EE$  zu  $25^\circ 33'$ , was mit der Beobachtung ziemlich gut übereinstimmt. Für den Winkel  $bc$  an  $f\{010\}$  ergibt sich aus der beobachteten Neigung der positiven Mittellinie zu Normale auf  $\{100\} = 17^\circ$  und  $n_m$  der Wert von  $41^\circ 42'$ , der dem Mittelwert aus den beobachteten Auslöschungsschiefen ( $43^\circ 5'$  und  $7^\circ 26'$ ) sehr nahe kommt.

Mineralog.-petrog. Institut der Universität Graz am 30. März 1914.