

nen sind danach so fein, daß eine Einkristallgewinnung aussichtslos ist, man erhält vielmehr stets polysynthetisch verzwilligte Texturen^{2,3}, deren Ausdeutung in Weissenbergaufnahmen ein besonderes Problem darstellt. Trotz dieser Schwierigkeit wurden einige Strukturen aufgeklärt bzw. Translationsgruppen festgestellt. Es werden Beispiele aus den Systemen Ni—Ga, Ni—In, Pt—In, Cu—In, Co—Sn, Ni—Ge, Pd—Pb besprochen.

¹ M. ELLNER, S. BHAN und K. SCHUBERT, J. Less-Comm. Metals **19** (1969) 245.

² M. ELLNER, T. GÖDECKE und K. SCHUBERT, J. Less-Comm. Metals **24** (1971) 23.

³ K. CH. JAIN, M. ELLNER und K. SCHUBERT, Z. Metallkunde **63** (1972) 456

W. EYSEL (Institut für Kristallographie der R.W.T.H. Aachen), **Strukturverwandtschaften bei Verbindungen $A_2(BX_4)$, $A_2(BX_3)$ und $A(BX_4)$.**

Gemeinsame Bauprinzipien einer größeren Anzahl von Strukturen der Verbindungstypen $A_2(BX_4)$, $A_2(BX_3)$ und $A(BX_4)$ werden aufgezeigt. Alle Verbindungen sind aus Kationen A (mittelgroße bis große Alkalien, Erdalkalien etc.) sowie Komplexen BX_4 (Tetraeder BeF_4 , SO_4 , WS_4 , PO_4 , SiO_4 , GeO_4 etc.) und BX_3 (trigonale Pyramiden SO_3 , SeO_3 oder planare Dreiecke CO_3) aufgebaut. Es handelt sich u. a. um folgende Strukturtypen:

Hoch- K_2SO_4 ($P6_3mc$), Tief- K_2SO_4 ($Pcmm$), Glaserit ($P\bar{3}m1$), β - Ca_2SiO_4 ($P112_1/n$), Na_2SO_4 III ($Ccmm$), Olivin ($P2_1/n$ $2_1/a$ $2_1/m$), Tief- K_2MoO_4 ($C12/m1$), Na_2SO_3 ($P\bar{3}11$), α - Na_2CO_3 ($P6_3/m$ $2/m$ $2/c$), γ - Na_2CO_3 ($C12/m1$), $MgSO_4$ ($Ccmm$), $KAl(MoO_4)_2$ ($P\bar{3}m1$) sowie deren deformierte Varianten.

Alle Strukturen lassen sich von einer Grundstruktur mit $P6_3/mmc$, $Z = 2$, $a \approx 6 \text{ \AA}$ und $c \approx 8 \text{ \AA}$ ableiten. Sie besteht aus parallel zu c ausgerichteten Stäben, die zur Hälfte nur mit Kationen, zur anderen Hälfte alternierend mit Kationen und Komplexen besetzt sind. Die oben genannten Raumgruppen sind alle Untergruppen von $P6_3/mmc$, jedoch sind die Strukturen meist so verschieden, daß man nicht von schwachen Verzerrungen sprechen kann. Die Strukturen unterscheiden sich in der Lage der Kationen und Komplexschwerpunkte sowie der Orientierung der Komplexe. Die Unterschiede gehen vor allem auf die verschiedenen Kationengrößen (Koordinationszahlen 6—13) zurück. Einige hundert Verbindungen kristallisieren in diesen Strukturtypen. Oft treten mehrere der Strukturen als polymorphe Formen auf. Mischkristallbildung, auch zwischen Verbindungen ungleichen Formeltyps [Ca_2SiO_4 — $Ca_3(PO_4)_2$, Na_2SO_4 — $MgSO_4$, Na_2SO_4 — Na_2CO_3], wird häufig beobachtet.

W. FISCHER (Fachbereich Geowissenschaften der Universität Marburg), **Sauerstoffumgebungen von Natriumionen im Beispiel der Vanthoffitstruktur.**

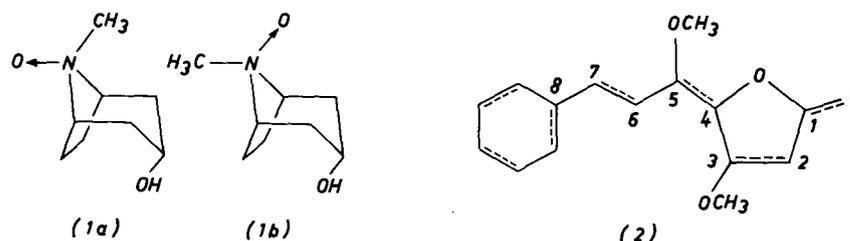
Selbst in hochsymmetrischen Strukturen, welche die Anwendung des klassischen Koordinationsbegriffs erlauben, zeigt Natrium kein einheitliches koordinatives Verhalten gegenüber Sauerstoff. Als Extremwerte der Koordinationszahl treten vier (Na_2O , Anti-Flußspattyp) und zwölf ($NaWO_3$, Perowskittyp) auf. Im Falle niedriger Raumgruppen- bzw. Punktsymmetrie

findet man nicht selten statt eines mehrfach auftretenden kürzesten Abstands eine Folge wachsender Na—O-Abstände ohne deutliche Abgrenzung der innersten Koordinationssphäre.

Als ein Beispiel dieser Art wird die Struktur des Vanthoffits diskutiert, bei der drei unabhängige Natriumionen mit unterschiedlichen Umgebungen die allgemeine Punktlage von $P2_1/c$ besetzen [FISCHER, *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 1613]. Verschiedene Definitionen von Koordinationssphäre und Koordinationszahl [vgl. HOPPE, *Angew. Chem.* **82** (1970) 7; BRUNNER und SCHWARZENBACH, *Z. Kristallogr.* **133** (1971) 127] ergeben jeweils stark unterschiedliche Werte. Außerdem weichen bei gleicher Definition die Koordinationszahlen der ungleichwertigen Natriumionen zum Teil beträchtlich voneinander ab.

A. GIEREN, F. BRANDL, T. FISCHER, M. STURM, K. ZECHMEISTER und W. HOPPE (Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried), **Molekül- und Kristallstrukturen von Tropin-N-oxid · H₂O und 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-7-phenyl-2*c*,4*c*,6*t*-heptatriensäurelacton.**

Tropin-N-oxid (C₈H₁₅O₂N) wurde von WERNER und SCHICKFLUSS synthetisiert und in die beiden Isomeren (1a) und (1b) getrennt¹. Die Konfigurationszuordnung am quartären Stickstoff war aber auf spektroskopischen Wege nicht mit ausreichender Sicherheit möglich, weshalb wir eine Röntgenstrukturanalyse von einem der beiden Isomeren durchgeführt haben. 4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-7-phenyl-2*c*,4*c*,6*t*-heptatriensäurelacton (C₁₅H₁₄O₄) wurde von HÄNSEL und PELTER aus den Wurzeln von *Piper sanctum* (Mig) Schlecht, einer in Mexiko vorkommenden Art der Gattung Piper, isoliert². (2), von den Entdeckern synonym zu unserer Nomenklatur als 5-(γ -Methoxy)-cinnamyliden-4-methoxy-but-3-enolid charakterisiert— auch Piperolid genannt—, ist der erste Vertreter einer substituierten Tetronsäure, der in höheren Pflanzen gefunden wurde. Da es sich um einen vom phytochemischen Standpunkt wichtigen Naturstoff handelt, schien es angebracht, die Konstitution und Konfiguration auf röntgenographischem Wege abzusichern.



Kristallographische Daten:

(1a): $a = 6,81$, $b = 14,03$, $c = 10,50$ Å, $\gamma = 116,9^\circ$; $P2_1/b$; $\rho_{\text{gem}} = 1,297$ g · cm⁻³; $Z = 4$; $\rho_x = 1,301$ g · cm⁻³. Die Substanz kristallisiert mit einem Molekül H₂O pro Tropin-N-oxid.