

Prior to the publications of PENSE and SANDERS such 'remembrance' of former lattices offered me the only explanation for the crystal behaviour of precious opal. Admittedly this behaviour is now easily explained by the effect of packed spheres. In the particular case of opal gel, however, the mutual adjustability for the 'deliberate' arrangement is not granted. Therefore, for the present time, I think that the hypothesis of the spherulites growing according to a pre-existent pattern is indispensable and quite compatible with experience as well. We do hope that the systematic review of the extensive former literature on opal in the light of recent findings by means of the electron microscope will soon lead to a decision on the *genetic* question and therewith to a definite solution of precious opal's 'last' secret.

Zusammenfassung. Im Jahre 1933 konnte der Verfasser anhand umfangreicher goniometrischer Messungen nachweisen, dass im Edelopal – einem nahezu röntgenamorphen Gel – irgendwelche dreidimensionalen, lichtoptisch wirksamen, periodischen Systeme (Beugungsgitter) wirksam sind. Über die Geometrie, insbesondere über die Symmetrie dieser Systeme, konnten genaue und verbindliche Angaben gemacht werden; über ihre materielle Natur hingegen war beim damaligen Stand der Untersuchungsmethoden nichts zu ermitteln.

Vor einigen Jahren ist es nunmehr PENSE (Mainz, Institut für Mineralogie) gelungen, im Abdruckver-

fahren diese Beugungsgitter elektronenmikroskopisch sichtbar zu machen. Sie bestehen aus regelmässig im Raum verteilten kleinen Höhlen, die sich zwanglos als Zwischen zwischen dichtgepackten, gleich grossen Kugelchen – vermutlich Chalcedon-Sphärolithen – ausdeuten lassen. Der Edelopal ist damit nach Kunststofflattices und gewissen Viren ein weiteres Beispiel für «Kristalle aus übermolekularen Bausteinen».

Es liegt nahe, den Edelopal auch genetisch gleich zu erklären wie die entsprechenden Produkte des Lebens bzw. der organischen Chemie, nämlich aus dem einfachen Packungseffekt ursprünglich im Dispersionsmittel gegeneinander beweglicher Kugelchen im Verlauf eines Sedimentations- oder Abquetschungsvorgangs. Gewisse Beobachtungen scheinen mir aber diese an sich gewiss plausible Erklärung hier zu verbieten: Edelopal pflegt nämlich in ausgesprochenen Pseudomorphosen nach Fossilien, Oolithen u.ä. Bildungen aus kristallinem Calcit aufzutreten, und zwar bei oft bester Erhaltung feinster morphologischer Details. Dieser Befund verträgt sich schlecht mit der Annahme von erst nachträglich sich ordnenden, vorgebildeten Sphärolithen. Eher könnte man daran denken, dass ein schon in den nachher verdrängten Kristallen bestehender Überrhythmus lichtoptisch wirksamer Periode (verschränkte Gleitlamellen, Entmischungen u. dgl.) den Verteilungsplan der Sphärolithzentren bestimmt hat. Dabei sei daran erinnert, dass lichtoptisch wirksame Systeme bei einigen Kristallarten beschrieben sind.

SPECIALIA

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces brèves communications. – Für die Kurzmitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed in the authors' brief reports. – Ответственность за короткие сообщения несёт исключительно автор. – El responsable de los informes reducidos, está el autor.

Über einige Reaktionen des Selentrioxids

In einer früheren Arbeit¹ berichteten wir über die Reaktion des Selentrioxids mit wasserfreiem Fluorwasserstoff, die nach der Gleichung $\text{SeO}_3 + \text{HF} = \text{HSeO}_3\text{F}$ zur noch unbekannten Fluoroselensäure führte. Inzwischen haben M. SCHMIDT und I. WILHELM² auch die Chloroselensäure auf analogem Wege hergestellt. Da über Eigenschaften und Reaktionen von Selentrioxid bisher nur wenig bekannt ist, interessierten wir uns für weitere Umsetzungen dieser Verbindung und suchten daher nach geeigneten Lösungsmitteln. M. SCHMIDT benutzt flüssiges SO_2 ³. Dieses Lösungsmittel bedingt jedoch eine tiefe Arbeitstemperatur, ausserdem löst es SeO_3 nur in begrenztem Masse. Wir fanden nunmehr, dass sich SO_2Cl_2 und POCl_3 gut als Lösungsmittel für SeO_3 eignen. Beim

Eindampfen der Lösungen erhält man SeO_3 unverändert zurück. Wir haben die Lösung von SeO_3 in SO_2Cl_2 durch ihr IR-Spektrum charakterisiert (Figur) und dieses mit dem bekannten Spektrum von SeO_3 in festem Zustand⁴ verglichen. Die dort auftretenden Banden finden sich auch im Lösungsspektrum (Tabelle), daneben erscheinen im letzteren eine Reihe von zusätzlichen Banden.

Mit solchen SeO_3 -Lösungen lassen sich die folgenden neuen Umsetzungen durchführen. So konnten wir zeigen,

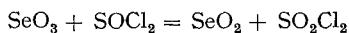
¹ H. BARTELS und E. CLASS, Helv. chim. Acta 45, 179 (1961).

² M. SCHMIDT und I. WILHELM, Chem. Ber. 97, 876 (1964).

³ M. SCHMIDT und I. WILHELM, Chem. Ber. 97, 872 (1964).

⁴ R. PAETZOLD und H. AMOULONG, Z. anorg. Chem. 337, 225 (1965).

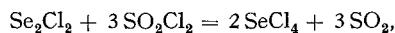
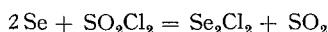
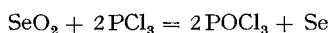
dass eine SeO_3 -Lösung in SO_2Cl_2 sich mit Thionylchlorid nach der Gleichung



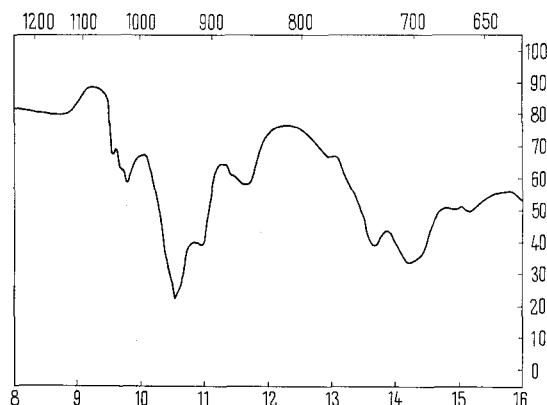
in exothermer Reaktion unter Bildung von Selendioxid umsetzt. Diese Reaktion lässt sich bei -10°C auch in SO_2 als Lösungsmittel durchführen, wobei das entstandene SO_2Cl_2 spektroskopisch und nach Hydrolyse als BaSO_4 nachgewiesen werden kann. Mit Phosphortrichlorid reagiert SeO_3 , wenn man SO_2 als Lösungsmittel verwendet, analog nach der Gleichung



Lässt man hingegen eine Lösung von SeO_3 in SO_2Cl_2 als Lösungsmittel auf PCl_3 einwirken, so entsteht nicht das erwartete SeO_2 ; dieses setzt sich vielmehr in bekannter Weise⁵ weiter um nach den Gleichungen



so dass als Endprodukt SeCl_4 erhalten wird.



SeO_3 gelöst		$(\text{SeO}_3)_4$ krist.	
cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ
1055	9,5 s	1055	9,5 st
1035	9,65 s (sch)	1044	9,6 st
1025	9,75 m		
952	10,5 st	956	10,55 st
913	10,95 m		
862	11,6 m	827	12,1 s
735	13,6 m	735	13,6 st (sch)
704	14,2 st		
674	14,85 ss	674	14,85 sst

s = schwach; m = mittelstark; st = stark; sch = Schulter; sst = sehr stark; ss = sehr schwach.

Summary. Selenium trioxide may be dissolved in sulphuryl chloride and in phosphoryl chloride at room temperature without decomposition. Reactions of selenium trioxide with thionyl chloride and phosphorus trichloride are carried out in sulphuryl chloride as a solvent. For the first time, an IR-spectrum of dissolved selenium trioxide is recorded.

E. CLASS⁶

Institut für anorganische Chemie, Universität Basel (Schweiz), 21. Dezember 1965.

⁵ A. MICHAELIS, Z. Chemie (2), 6, 467 (1870). — H. DANNEEL und F. SCHLOTTMANN, Z. anorg. allg. Chem. 212, 225 (1933).

⁶ Zu Dank verpflichtet sind wir Herrn. Prof. Dr. H. ERLENMEYER für wertvolle Anregungen und Ratschläge, Herrn Dr. B. PRIJS für die Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

The Rubremetinium and Rubremetaminium Cations

Emetine (I) can be converted by means of mild oxidizing agents such as ferric chloride, iodine, bromine or mercuric acetate into optically active, orange-red salts of a quaternary, monoacidic base¹. The cation of these salts is called the rubremetinium cation. Similarly emetamine (II), a minor Ipecacuanha alkaloid², can be dehydrogenated by bromine and by mercuric acetate to give a corresponding but different product based upon the rubremetaminium cation^{3,4}.

Of the various structures suggested for the rubremetinium cation, only two have deserved serious consideration¹; these are (IV) $^5\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{N}_2^+$ and (III) $^6\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{N}_2^+$. There is strong chemical evidence¹ in support of the former structure and the results obtained from the preparation of model compounds^{7,8} are in agreement. Confirm-

ation of structure (IV) by physical methods is outlined below.

The NMR spectrum of rubremetinium chloride (see Figure) shows a broad multiplet at 8.32τ corresponding to the methylene protons of the ethyl side chain. When the position and multiplicity of this signal are compared with the signals given by the ethyl side chain of the salt (V) measured under the same conditions⁹ (triplet 3H at 8.64τ and quartet 2H at 7.18τ) it is clear that in the rubremetinium cation, the ethyl residue is attached to a CH group and not to a pyridinium nucleus in keeping with structure (IV).

The NMR spectrum of rubremetaminium chloride run in CDCl_3 also shows a broad multiplet centred at 8.3τ (cf. rubremetinium chloride above). This is in agreement with structure (IV, double bond at 3', 4') rather than with structure (III, double bond at 3', 4'). Further, when carefully controlled conditions are used, rubremetinium