

Die Kristallstruktur von SnBr₄

VON P. BRAND UND H. SACKMANN

Institut für Physikalische Chemie mit Metall- und Werkstofflaboratorium der Martin-Luther-Universität,
Halle-Wittenberg, Halle/Saale, Mühlpforte 1, Deutschland

(Eingegangen am 6. Mai 1962)

The crystal structure of tin tetrabromide has been determined by trial-and-error methods, Patterson, electron-density, and generalized projections.

SnBr₄ is monoclinic, space group $C_{2h}^5 - P2_1/c$, with

$$a = 10.59 \pm 0.03, \quad b = 7.10 \pm 0.02, \quad c = 10.66 \pm 0.03 \text{ \AA}. \quad \beta' = 103^\circ 35' \pm 10'$$

and four molecules per unit cell. All atoms occupy general positions. The arrangement of the Br atoms is that of a deformed hexagonal closest packing of spheres.

Die bisher durchgeführten röntgenographischen Untersuchungen an Tetrahalogeniden der IV. Gruppe des Periodischen Systems mit Ausnahme der Tetrafluoride rechtfertigen eine Einteilung dieser Stoffklasse in zwei Gruppen:

Substanzen mit Strukturen des SnJ₄-Typs und Kohlenstofftetrahalogenide.

Von den Substanzen der ersten Gruppe sind SiJ₄ von Hassel & Kringstad (1931), TiJ₄ und TiBr₄ von Hassel & Kringstad (1932) und von Rolsten & Sisler (1957), GeJ₄ von Jaeger, Terpstra & Westenbrink (1925) sowie SnJ₄ von Dickinson (1923) und Meller & Fankuchen (1955) untersucht worden. Sie sind kubisch, Raumgruppe $T_h^6 - Pa\bar{3}$. Bei ZrCl₄ konnte von Hansen (1930) die Zugehörigkeit zu dieser Raumgruppe noch nicht sichergestellt werden. — Es ist nachgewiesen, dass SnBr₄ in einer doppelbrechenden Form existiert und SiBr₄ in 2, TiBr₄ in 3 festen Modifikationen auftreten können (Sackmann, Pankow & Demus, 1962). Es war daher die Frage zu klären, welche Strukturen neben denen des SnJ₄-Typs bei diesen Tetrahalogeniden mit überwiegendem Nicht-elektrolytcharakter noch auftreten können. In diesem Zusammenhang wurde die Aufklärung der Struktur des SnBr₄ aufgenommen.

1. Experimentelles

SnBr₄ ist eine farblose kristalline Substanz, die bei 29,6 °C schmilzt. Sie ist sehr stark hygroskopisch und hydrolysiert an der Luft momentan. Unter Luftabschluss wurde flüssiges SnBr₄ in 0,2 mm starke Markröhrchen eingefüllt. In den abgeschmolzenen Röhrchen liessen sich nach dem Zonenschmelzprinzip zylindrische Einkristalle herstellen. Wie Schwenkaufnahmen zeigten, war der grösste Teil der hergestellten Kristalle zufällig orientiert. Nur bei wenigen wurden Schichtliniendiagramme erhalten. Einer dieser Kristalle zeigte eine günstige Orientierung. Nach einer Justierung von wenigen Grad, wobei ein von Drags-

dorf (1953) angegebenes Verfahren Anwendung fand, wurden von diesem Kristall Drehkristall- und Weissenbergdiagramme des Äquators, der 1. und 2. Schichtlinie mit Cu K α -Strahlung angefertigt. In Übereinstimmung mit der Symmetrie der Diagramme wurde [100] als Richtung der Drehachse definiert.

Zur Strukturaufklärung dienten die Interferenzen der Weissenbergdiagramme. Die Intensitäten wurden mit einem ZEISS-Schnellphotometer vermessen und die Korrekturen mit den Polarisations- und Lorentzfaktoren vorgenommen. Die Absorptionskorrektur erfolgte für einen zylindrischen Kristall mit $\mu \cdot r = 5,5$. Im Verlauf der Analyse erwies sich ein isotroper Temperaturfaktor von $B = 4,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ als notwendig. Ausserdem mussten die starken Reflexe auf sekundäre Extinktion korrigiert werden. Sämtliche berechneten Synthesen wurden mit Hilfe von Beevers-Lipson-Streifen ausgeführt. Betreffs näherer Einzelheiten sei auf die Dissertation von Brand (1961) verwiesen.

2. Elementarzelle und Raumgruppe

Zur Bestimmung der Symmetrie konnten die zweiachsige optische Anisotropie und die Symmetrien der Schwenk- und Weissenbergaufnahmen herangezogen werden. SnBr₄ ist danach monoklin. Die ermittelten Gitterkonstanten sind:

$$a = 10,59 \pm 0,03, \quad b = 7,10 \pm 0,02, \quad c = 10,66 \pm 0,03 \text{ \AA}, \\ \beta = 103^\circ 35' \pm 10', \quad V = 779,5 \text{ \AA}^3, \\ a : b : c = 1,492 : 1 : 1,501.$$

Die Anzahl der Moleküle in der Elementarzelle ist $n = 4$. Legt man einen van der Waals'schen Wirkungsradius des Broms von 2,03 Å zugrunde, wie er beim kubischen TiBr₄ gefunden wird, lässt sich ein Packungsindex der Bromatome von 0,71 ermitteln.

Bei der Indizierung zeigte sich, dass nur folgende Interferenzen vorhanden sind:

- hkl : alle vorhanden
 $h0l$: nur mit $l=2n$ vorhanden
 $(00l)$: nur mit $l=2n$ vorhanden
 $0k0$: nur mit $k=2n$ vorhanden.

Danach ist $C_{2h}^5-P2_1/c$ die Raumgruppe des Zinn-tetrabromids.

3. Die Bestimmung der Struktur

(a) Gewinnung eines Strukturvorschlages durch Trial-and-Error

Durch Elektronenbeugung an gasförmigem SnBr_4 wurde von Lister & Sutton (1941) festgestellt, dass die Moleküle die Gestalt regulärer Tetraeder besitzen. Der Sn-Br-Abstand beträgt 2,44 Å.

Legt man diese Molekülstruktur zugrunde und betrachtet die Punktlagen der Raumgruppe $C_{2h}^5-P2_1/c$ hinsichtlich der Möglichkeit ihrer Besetzung mit den Atomen der SnBr_4 -Moleküle, dann scheidet die speziellen Punktlagen, welche alle die Punktsymmetrie $\bar{1}$ besitzen, von vornherein aus. Sämtliche Atome befinden sich demnach in allgemeiner Punktlage.

Anhaltspunkte über die richtungsmässige Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle erhält man durch Vergleich gewisser Abmessungen der Molekültetraeder, unter Annahme eines Sn-Br-Abstandes von 2,44 Å, mit der Länge von Strecken in der Elementarzelle. So ist eine Seitenhalbierende der Begrenzungsfläche H eines Tetraeders etwa $b_0/2$ lang:

$$H = 3,46 \text{ \AA} \dots b_0/2 = 3,55 \text{ \AA}.$$

Weiterhin werden die metrischen Zusammenhänge

$$D_1/4 = 4,17 \text{ \AA} \dots k = 3,99 \text{ \AA}$$

$$D_2/4 = 3,29 \text{ \AA} \dots h = 3,25 \text{ \AA}$$

festgestellt, wobei D_1 die längere Diagonale in der ac -Ebene, D_2 die kürzere Diagonale, k die Tetraederkantenlänge und h die Tetraederhöhe, Entfernung Flächenmitte-gegenüberliegende Ecke, ist.

Als Ergebnis dieser Betrachtungen kann man für die Moleküle etwa folgende Orientierung in der Elementarzelle annehmen:

- (1) Eine Flächenhalbierende jedes Molekültetraeders verläuft parallel zur b -Achse.
- (2) Eine Tetraederkante eines jeden Moleküls ist in Richtung der längeren Diagonalen D_1 und
- (3) eine Tetraederhöhe in Richtung der kürzeren Diagonalen D_2 , die auf Grund der fast völligen Gleichheit von a_0 und c_0 nahezu senkrecht auf D_1 steht, angeordnet.

Die Ermittlung ungefährender y -Parameter erfolgte durch Verschieben der Moleküle in Richtung der b -Achse unter Beibehalten der oben beschriebenen Orientierung, bis die $|F_c(0k0)|$ mit den $|F_o(0k0)|$ in Übereinstimmung kamen. Gute Übereinstimmung ist erreicht, wenn die y -Parameter etwa $1/12$, $5/12$, $7/12$

und $11/12$ betragen. Durch Packungsbetrachtungen in Schnitten senkrecht zur b -Achse liessen sich angenäherte x - und z -Parameter gewinnen.

Zunächst wurden die $F_c(0kl)$ unter der Annahme der so erhaltenen y , z -Parameter berechnet. Ihr Verhalten zeigte nach Einführen des Temperaturfaktors von $B = 4,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ bereits gute Übereinstimmung mit den $F_o(0kl)$.

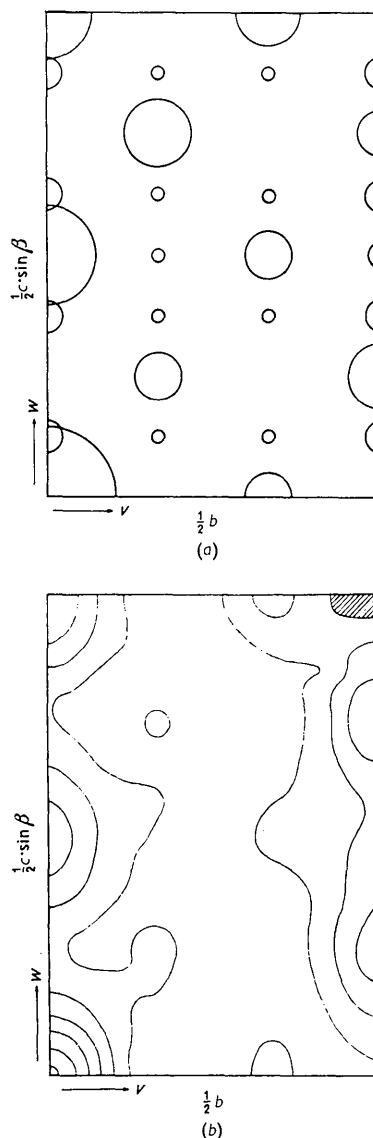


Fig. 1. (a) Theoretisches Abstandsdiagramm. Die Durchmesser der Kreise sind den Höhen der Maxima proportional gezeichnet. (b) Berechnete Patterson-Projektion $P(v, w)$.

(b) Die Pattersonprojektion $P(v, w)$

Mit den y - z -Parametern des Strukturmodells wurde ein theoretisches Abstandsdiagramm errechnet (Fig. 1(a)). Es zeigt ausgeprägte Maxima, die durch das Zusammenfallen mehrerer nahezu gleichlanger

inter- und intramolekularer Br-Br-Abstände verursacht werden (vergl. Fig. 4). Die durch $|F_o|^2$ -Synthese berechnete Patterson-Projektion $P(v, w)$ ist auf Fig. 1(b) zu sehen. Es ist gute Übereinstimmung mit der theoretischen Projektion sowohl hinsichtlich der Lage als auch der Höhen der Maxima festzustellen.

(c) Erste Verfeinerung der Parameter

Eine erste unter Weglassen der kleinen $F_o(0kl)$ und

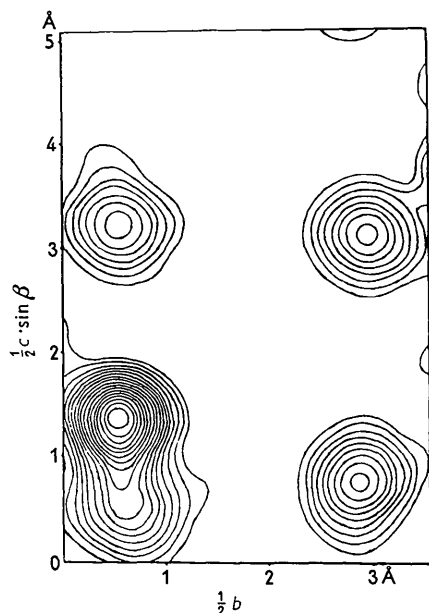


Fig. 2. $\rho(Y, Z)$; Elektronendichte in relativen Einheiten.

Verwendung der Vorzeichen der F_c des Modells berechnete Elektronendichte-Projektion $\rho(Y, Z)$ ergab Parameter, die einen kleineren R -Faktor lieferten. Sie zeigten an, dass zur weiteren Verbesserung der Parameter eine geringfügige Abweichung der Moleküle von der regulären Tetraedergestalt angenommen werden muss.

Es wurden deshalb kleine Verschiebungen der Atome vorgenommen und mit den Parametern der Strukturaktoren der $0kl$, $1kl$ und $2kl$ berechnet. Es liess sich eine weitere Verbesserung der Übereinstimmung erreichen, so dass sich R -Faktoren für die beobachtbaren Interferenzen von 19% für die $0kl$, 21,2% für die $1kl$ und 20,6% für die $2kl$ ergaben.

Zur Verbesserung der y, z -Parameter wurden mit den Vorzeichen der zuletzt erhaltenen F_c die Projektion $\rho(Y, Z)$ sowie die verallgemeinerten Projektionen $C_1(Y, Z)$ und $S_1(Y, Z)$ (Figs. 2, 3(a), 3(b)) berechnet. Die aus den Projektionen entnehmbaren y, z -Parameter, die untereinander nur geringfügige Abweichungen in der 3. Dezimalen zeigten, wurden gemittelt. Die x -Werte konnten aus den Höhen der Maxima in $C_1(Y, Z)$ und $S_1(Y, Z)$ berechnet werden.

Die so erhaltenen Parameter sind:

	x	y	z
Sn	0,250	0,577	0,370
Br1	0,071	0,577	0,188
Br2	0,317	0,900	0,427
Br3	0,424	0,420	0,305
Br4	0,195	0,420	0,551

Die mit diesen Parametern berechneten F_c sind den

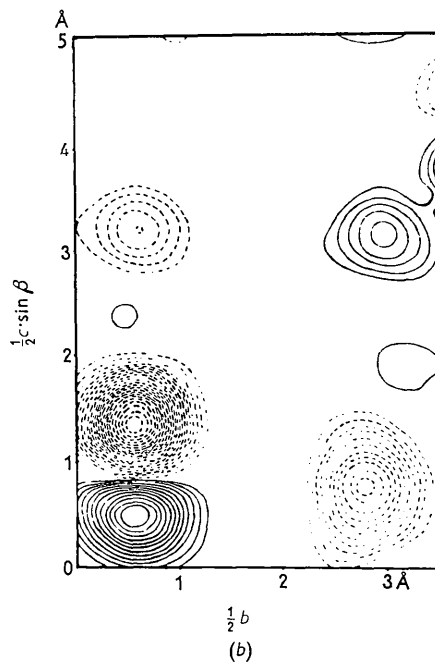
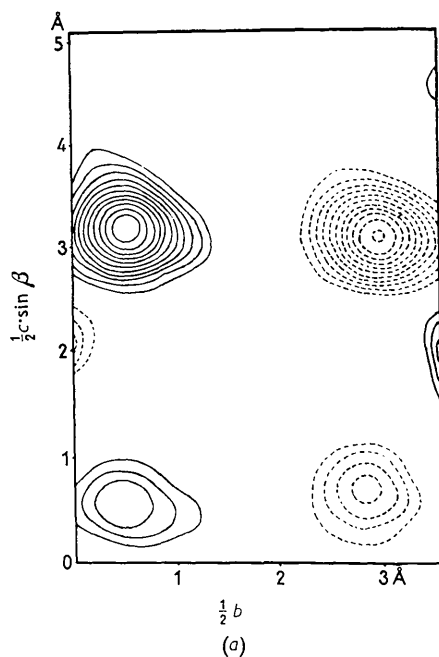


Fig. 3. (a) $C_1(Y, Z)$; Kosinusverallgemeinerte; Höhenschichtlinien in willkürlichen Einheiten. Minima sind gestrichelt gezeichnet. (b) $S_1(Y, Z)$; Sinusverallgemeinerte; Höhenschichtlinien in willkürlichen Einheiten. Minima sind gestrichelt gezeichnet.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Indizes	$ F_o $	F_c	Indizes	$ F_o $	F_c	Indizes	$ F_o $	F_c
020	90	85	119	24	11	250	12	13
040	68	-61	121	67	-78	260	36	31
060	86	-100	122	23	23	211	27	-29
080	33	-39	123	30	-22	212	17	15
002	<5	-5	124	11	-8	213	36	27
004	43	-34	125	20	-24	214	<8	5
006	9	4	126	18	-22	215	8	4
008	30	-45	127	16	28	216	21	27
0010	9	2	128	<9	-8	217	37	-36
0012	29	-32	129	48	66	221	25	25
011	31	31	131	<6	4	222	43	-51
012	29	-25	132	<6	-3	223	9	-12
013	21	-18	133	7	11	224	31	28
014	54	-51	134	51	-47	225	27	-25
015	11	-6	135	<8	4	226	9	-12
016	16	18	136	<9	-9	227	13	-15
017	25	33	137	<9	2	228	14	-16
018	<6	-7	138	33	-23	229	42	38
019	<6	11	141	38	-56	231	8	-11
0110	<9	-9	142	23	-20	232	38	26
0111	50	-42	143	19	-15	233	<8	-4
021	23	-20	144	<8	-6	234	<8	1
022	10	-7	145	11	-15	235	<5	-1
023	18	-20	146	<9	5	236	33	45
024	23	-17	147	26	20	241	24	19
025	29	25	151	14	-19	242	46	44
026	<6	7	152	<9	-11	243	18	18
027	<6	-4	153	<9	-8	244	<9	-9
028	10	-18	154	30	-29	245	28	-17
029	40	-39	155	62	79	251	12	15
031	<5	12	161	12	7	252	28	15
032	43	-39	162	32	-31	253	29	-21
033	<5	-3	163	10	4	254	<12	-4
034	72	-86	111	30	-35	255	<12	-4
035	9	-8	112	<6	-5	261	<12	-2
036	32	37	113	68	-76	262	49	67
037	<7	-4	114	31	-29	263	19	12
038	<9	-15	115	27	24	264	33	-38
039	<9	-2	116	<6	-1	211	32	-35
041	24	25	117	20	22	212	67	-80
042	<9	5	118	16	-14	213	24	16
043	23	-26	121	21	20	214	<6	-1
044	10	12	122	24	-19	215	19	-17
045	31	18	123	30	-26	216	16	16
046	<6	7	124	<6	8	217	24	-22
047	<7	-3	125	16	-11	221	17	-19
048	11	22	126	31	30	222	<6	3
051	9	-14	127	77	92	223	25	-22
052	13	-11	128	<9	3	224	22	13
053	14	13	131	10	-12	225	12	8
054	15	-7	132	10	-12	226	28	38
055	<7	-2	133	9	-4	231	8	-7
056	26	25	134	49	-49	232	162	-147
057	27	-22	135	<8	-4	233	12	9
061	13	-13	136	<9	4	234	10	4
062	<7	5	137	<9	6	235	10	10
063	9	-16	141	27	26	236	34	30
064	26	22	142	23	22	237	<10	0
065	<9	4	143	26	-22	238	22	12
			144	<8	4	241	27	-28
			145	20	-25	242	<8	-4
			146	16	-18	243	23	-28
102	48	52	147	60	80	244	15	-19
104	9	-5	151	10	13	245	16	-9
106	40	-34	152	10	-10	246	29	-35
108	10	-15	153	31	-54	251	16	19
102	39	-49	154	14	-18	252	54	-58
104	12	8	155	23	-17	253	<9	-5
105	63	57	161	15	15	254	<9	8
108	8	18	162	26	26	255	<10	-7
1070	28	-22				261	10	-17
110	23	24				262	<10	-4
120	5	3				263	21	-14
130	42	36	202	87	-116			
140	6	6	204	39	50			
150	18	5	206	17	-19			
160	<7	0	208	34	-21			
111	31	35	2010	57	66			
112	<6	2	202	<5	7			
113	25	20	204	29	35			
114	30	-24	206	60	83			
115	113	-107	210	<5	0			
116	<8	-7	220	21	-22			
117	10	-7	230	<6	6			
118	12	11	240	28	22			

$|F_o|$ in Tabelle 1 gegenübergestellt. Die R -Faktoren betragen

$$\begin{aligned} R(0kl) &= 17,3\% \\ R(1kl) &= 18,4\% \\ R(2kl) &= 20,2\% . \end{aligned}$$

Für die y - und z -Parameter wurden die mittleren Fehler nach der Methode von Booth & Britten (1948) errechnet. Unter der Annahme, dass $\sigma(F_o) = 0,1|F_o|$ ist, ergab sich für die Sn-Atome ein $\sigma(X_{Sn})$ von 0,011 Å und für die Br-Atome ein $\sigma(X_{Br})$ von 0,023 Å. Bei Voraussetzung eines von den $|F_o|$ unabhängigen $\sigma(F_o)$ wurde ein $\sigma(X)$ -Wert von 0,004 Å für Sn und 0,010 Å für Br berechnet.

Es ist danach ein mittlerer Fehler von $\pm 0,001$ für die y , z -Parameter des Sn und ein mittlerer Fehler von $\pm 0,002$ für die y , z -Parameter der Br-Atome anzunehmen. Für die x -Parameter lassen sich keine Fehlerbetrachtungen anstellen. Sie dürften weniger genau sein, wie das Ansteigen der R -Faktoren mit wachsendem x andeutet. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass mit steigendem Schichtlinienwinkel die Anwendung der Absorptionskorrektur für ein zylindrisches Präparat zu anwachsenden systematischen Fehlern führt, die auch ein Ansteigen der R -Werte verursachen.

4. Diskussion der Struktur des Zinntetrabromids

Die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle ist in den Fig. 4 und 5 wiedergegeben. Fig. 4 stellt eine Projektion des Elementarzelleninhaltes auf eine Ebene senkrecht zur a -Achse, Fig. 5 die Projektion auf (010) dar. Die prinzipielle Anordnung der Moleküle ist bereits bei der Diskussion des Strukturvorschlages aufgezeigt worden.

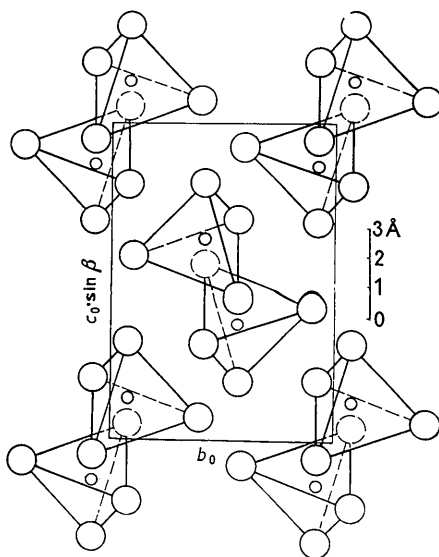


Fig. 4. Projektion der Struktur in Richtung [100] auf eine Ebene senkrecht dazu.

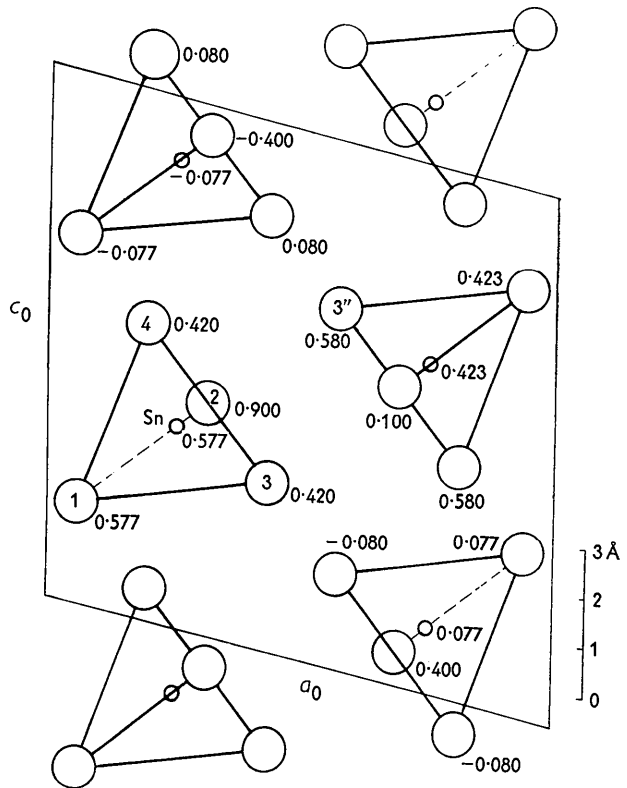


Fig. 5. Projektion der Struktur auf (010).

Wie Fig. 5 besonders deutlich zu entnehmen ist, stellt das Grundgerüst eine deformierte hexagonal-dichteste Kugelpackung der Bromatome dar. Die Ebenen dichtester Packung verlaufen dabei parallel (101). Die Deformation der Packung kommt dadurch zustande, dass die Bromatome, welche zu einem Molekül gehören, bedeutend näher aneinander liegen (siehe Abstandswerte).

Es ist darauf hingewiesen worden, dass die bestimmten Parameter Abweichungen von der Tetraedergestalt beinhalten. Das geht auch aus den berechneten Bindungslängen und -winkeln hervor, deren Schwankungen über die berechneten Fehlergrenzen hinausgehen:

Sn-Br1	2,37 Å	Br1-Sn-Br2	109° 30'
Sn-Br2	2,44	Br1-Sn-Br3	106 33
Sn-Br3	2,39	Br1-Sn-Br4	110 53
Sn-Br4	2,42	Br2-Sn-Br3	108 13
$\sigma(1) = \pm 0,025 \text{ Å}$		Br2-Sn-Br4	110 14
		Br3-Sn-Br4	111 17
		$\sigma(\beta) = \pm 44'$	

Die berechneten Br-Br-Abstände innerhalb eines Moleküls sind:

Br1-Br2	3,93 Å	Br2-Br3	3,92 Å
Br1-Br3	3,82	Br2-Br4	3,98
Br1-Br4	3,94	Br3-Br4	3,97

Die intermolekularen Br-Br-Abstände sind merklich grösser: Abstände eines Bromatoms zu den zwei ihm benachbarten Bromatomen in der nächsten Zelle:

$$\text{Br2-Br3}' \quad 4,16 \text{ \AA} \quad \text{Br2-Br4}' \quad 4,23 \text{ \AA}$$

Abstände benachbarter Bromatome zweier Moleküle, die durch ein Symmetriezentrum miteinander verknüpft sind:

$$\begin{array}{ll} \text{Br2-Br3}'' & 4,14 \text{ \AA} \\ \text{Br3-Br3}'' & 4,25 \\ \text{Br4-Br3}'' & 4,13 \end{array}$$

Damit besitzt SnBr_4 eine Kristallstruktur, die sich von der des kubischen SnJ_4 und der anderen Substanzen des SnJ_4 -Typs wesentlich unterscheidet. Die Anordnung der Halogenatome im SnJ_4 stellt eine kubisch-dichteste Kugelpackung dar. Im SnBr_4 ist sie eine deformierte hexagonal-dichteste Kugelpackung.

Frau Prof. Dr. K. Boll-Dornberger und Herrn Dr. E. Höhne vom Institut für Strukturforchung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin

danken wir für wertvolle Hinweise, welche die Arbeit förderten.

Literatur

- BOOTH, A. D. & BRITTEN, K. H. V. (1948). *Proc. Roy. Soc. A*, **193**, 305.
 BRAND, P. (1961). Dissertation Universität Halle.
 DICKINSON, R. G. (1923). *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 958.
 DRAGSDORF, D. (1953). *Acta Cryst.* **6**, 220.
 HANSEN, H. (1930). *Z. phys. Chem. B*, **8**, 1.
 HASSEL, O. & KRINGSTAD, H. (1931). *Z. phys. Chem. B*, **13**, 1.
 HASSEL, O. & KRINGSTAD, H. (1932). *Z. phys. Chem. B*, **15**, 274.
 JAEGER, F. M., TERPSTRA, P. & WESTENBRINK, H. G. K. (1925). *Proc. Acad. Sci. Amst.* **28**, 747.
 LISTER, M. W. & SUTTON, L. E. (1941). *Trans. Faraday Soc.* **37**, 393, 406.
 MELLER, F. & FANKUCHEN, I. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 343.
 ROLSTEN, R. F. & SISLER, H. H. (1957). *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 5891.
 SACKMANN, H., PANKOW, D. & DEMUS, D. *Z. anorg. Chem.* Im Druck.

Acta Cryst. (1963). **16**, 451

The Crystal Structure of Antimony at 4.2, 78 and 298 °K

BY C. S. BARRETT, P. CUCKA* AND K. HAEFNER

Institute for the Study of Metals, The University of Chicago, Chicago 37, Illinois, U.S.A.

(Received 8 June 1962)

The lattice dimensions and structural parameter of high purity single crystals of antimony have been determined using low-extinction reflections of monochromated Ag $K\alpha$ radiation for z , and Bond's precision technique with Cu $K\beta$ radiation for a and c .

$$\begin{array}{l} \text{At } 4.2 \text{ }^\circ\text{K}, z=0.23362, a=4.3007, c=11.222 \text{ \AA}; \\ \text{at } 78 \text{ }^\circ\text{K}, z=0.23364, a=3.3012, c=11.232 \text{ \AA}; \\ \text{at } 298 \text{ }^\circ\text{K}, z=0.23349, a=4.3084, c=11.274 \text{ \AA}. \end{array}$$

Comparison with another set of experiments, using Mo $K\alpha$ radiation, suggests that an accuracy of ± 0.00002 in z was reached at the lower temperatures; the standard error in a and c values is about 1 part in 20,000.

Introduction

Recent redeterminations of the atomic positional parameter in Bi (Barrett, 1960; Cucka & Barrett, 1961, referred to as I and II, respectively) have shown the z coordinate to differ appreciably from the value usually accepted (James, 1921). The difference in the old and new z values (0.237 and 0.23389 respectively, at 298 °K) is sufficiently large to be of importance in theoretical considerations of the structure of Bi. Since Sb is isostructural with Bi, and the

determination of its crystal structure also dates back some forty years (James & Tunstall, 1920), we have redetermined the z parameter of this element. Precise structure data for Sb are also needed in solid state research, for example in the interpretation of nuclear quadrupole coupling in this element, a matter of current interest as a method of studying the conduction electron density. Some unit cell dimensions of Sb at low temperatures were reported in II that were obtained by extrapolation of diffractometer readings taken on one side of the direct beam only. These have now been extended and redetermined with higher accuracy by the method of Bond (1960),

* Present address: College of Physicians and Surgeons, Columbia University, New York, N.Y., U.S.A.