

Ulf Thewalt

Molekül- und Kristallstruktur von *racem.* Tris[di- μ -hydroxo-bis(äthylendiamin)kobalt(III)]kobalt(III)- trisdithionat-octahydrat

Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 17. Mai 1971)

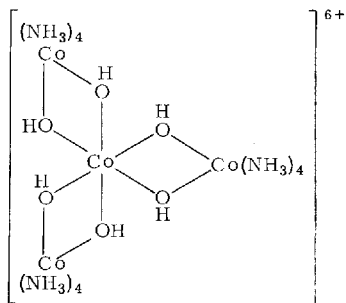
Tris[di- μ -hydroxo-bis(äthylendiamin)kobalt(III)]kobalt(III)-trisdithionat-octahydrat, $[\text{Co}_4\text{C}_{12}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_6](\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 9.46$, $b = 22.35$, $c = 22.72$ Å, $\beta = 94.3^\circ$ und $Z = 4$. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Richtigkeit von *Werners* Formulierung der „Hexol“-Komplexe des Kobalts. Die Konfiguration der Kation-Antipoden ist $\Delta(\Delta\Delta\Delta)$ und $\Lambda(\Lambda\Delta\Delta)$. Die Konformationen der einzelnen Äthylendiamin-Chelatringe sind derart, daß die Kationen näherungsweise C_2 -Symmetrie besitzen.

The Crystal and Molecular Structure of *racemic*

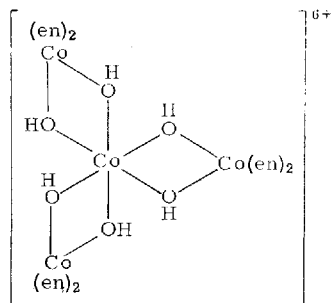
Tris[di- μ -hydroxo-bis(ethylenediamine)cobalt(III)]cobalt(III)trisdithionate octahydrate

Tris[di- μ -hydroxo-bis(ethylenediamine)cobalt(III)]cobalt(III)trisdithionate octahydrate, $[\text{Co}_4\text{C}_{12}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_6](\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with $a = 9.46$, $b = 22.35$, $c = 22.72$ Å, $\beta = 94.3^\circ$ and $Z = 4$. The result of an X-ray structure determination proves *Werner's* structural formulas for the cobalt „hexol“ complexes to be correct. The cation antipodes exhibit the configurations $\Delta(\Delta\Delta\Delta)$ and $\Lambda(\Lambda\Delta\Delta)$. The conformations of the ethylenediamine chelate rings are such that the cations have approximately C_2 symmetry.

Salze der beiden miteinander verwandten tetranuklearen Komplexkationen Tris[di- μ -hydroxo-tetramminkobalt(III)]kobalt(III), **1**, und Tris[di- μ -hydroxo-bis(äthylendiamin)kobalt(III)]kobalt(III), **2**, sind um die Jahrhundertwende von *Jörgensen*¹⁾ bzw. *Werner*²⁾ entdeckt worden.



1



2

¹⁾ S. M. Jörgensen, Z. anorg. Chem. 16, 184 (1898).

²⁾ A. Werner, Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 2103 (1907).

In einer klassischen Untersuchung hat *Werner* die Konstitution dieser „Hexol“-Kationen ermittelt²⁾.

Kationen des Typs **2** weisen interessante Isomerieverhältnisse auf: Jedes Kobalt-Ligandensystem kann eine von zwei möglichen Konfigurationen besitzen (Δ oder Λ ³⁾) und jeder Äthylendiamin-Chelatring kann eine von zwei möglichen Konformationen (δ oder λ ³⁾) annehmen. Dies führt zu 208 theoretisch möglichen Isomeren⁴⁾. *Goodwin*, *Gyarfas* und *Mellor*⁵⁾ wiesen die Existenz von vier der insgesamt acht Konfigurations-Isomeren in dem nach *Werner* dargestellten Nitrat von **2** nach. Diese Versuche wurden wiederholt und bestätigt von *Kern* und *Wentworth*⁶⁾. Aussagen über die Konformationen der en-Chelatringe ließen sich bisher noch nicht machen.

Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, die Richtigkeit von *Werners* Strukturformel zu bestätigen und weiter festzustellen, welche der möglichen Isomeren in einem *racem.* Salz von **2** vorliegen. Das bisher nicht beschriebene *racem.* Dithionat-octahydrat erwies sich als hierzu geeignet. Über einen Teil der Ergebnisse wurde bereits berichtet⁷⁾.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Die Kristalldaten sowie Details über das Messen und Verarbeiten der Intensitätsdaten sind in der Beschreibung der Versuche zu finden. Die Struktur wurde mit Hilfe der Symbolischen Additionsmethode⁸⁾ bestimmt. Beginnend mit den Vorzeichen und den Symbolen von insgesamt sieben Reflexen (+ für 3 3 8, 1 1 -15, 1 12 -8; *a*, *b*, *c*, *d* für 2 8 0, 1 1 -17, 1 4 14 bzw. 3 8 1), die in vielen Σ_2 -Beziehungen auftraten und relativ große *E*-Werte besaßen, wurden die Vorzeichen bzw. Symbole von ca. 30 Reflexen von Hand bestimmt. Mit Hilfe eines Rechenprogrammes wurde diese Menge dann auf 191 Reflexe erweitert. E_{\min} war 1.7. Viele Mehrfachbestimmungen zeigten, daß mit hoher Wahrscheinlichkeit $a = b$ und $d = +$ galt. Entsprechend den zwei übrigbleibenden Symbolen wurden vier *E*-Fouriersynthesen berechnet. In allen vier war das ebene Co_4 -Gerüst erkennbar, allerdings unterschiedlich gut und in jeweils einem anderen Bezirk der Fundamenteinheit. Das klarste Bild (für $a = -$ und $c = +$) entsprach, wie die weitere Rechnung zeigte, der richtigen Lösung. Die restlichen Nicht-Wasserstoffatome wurden in der üblichen Weise durch mehrmalige Anwendung der Prozedur — F_c -Berechnung, F_0 - bzw. ΔF -Fourier-Synthese, Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der jeweils bekannten Parameter — lokalisiert. Bei den Verfeinerungen wurden nur die Diagonalelemente der Parametermatrix

³⁾ Es wird die $\Delta, \Lambda, \delta, \lambda$ -Nomenklatur benutzt; International Union of Pure and Applied Chemistry, Information Bulletin No. 33 (1968), und Inorg. Chem. **9**, 1 (1970).

⁴⁾ U. Thewalt, K. A. Jensen und C. E. Schäffer, Angew. Chem., in Vorbereitung.

⁵⁾ H. A. Goodwin, E. C. Gyarfas und D. P. Mellor, Austral. J. Chem. **11**, 426 (1958).

⁶⁾ R. D. Kern und R. A. D. Wentworth, Inorg. Chem. **6**, 1018 (1967).

⁷⁾ U. Thewalt, Collected Abstracts, 8. Internat. Congress of Crystallography, Paper XIV-22, Stony Brook, N. Y., U.S.A. 1969.

⁸⁾ J. Karle und I. L. Karle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 849 (1966).

benutzt. Minimalisiert wurde der Ausdruck $\sum w(F_0 - \frac{1}{k}|F_c|)^2$; k ist ein Skalenfaktor.

Die Bewichtung erfolgte mittels $w = (2F_0/\sigma(F_0^2))^2$. Die benutzten Atomformfaktoren für Co (korrigiert bezüglich anomaler Dispersion mit $\Delta f' = -2.2$ e für $\text{CoK}\alpha$ -Strahlung⁹⁾), N, C, O und S stammen von I. c.¹⁰⁾. Eine Inspektion der F_0 - und F_c -Werte zeigte deutlich das Vorliegen einer φ -abhängigen Absorption. Um diesen Effekt einigermaßen zu kompensieren, wurde in den späteren Stadien der Rechnung die im experimentellen Teil erwähnte Absorptionskorrektur in geeigneter Weise durchgeführt. Reflexe $0kl$, $l = 0, 1, 2, 3$, die besonders stark von Absorption betroffen waren, wurden ganz außer acht gelassen. Die Bestimmung der Parameter von drei Kristallwassermolekülen, W(6), W(7) und W(8), war mit Schwierigkeiten verbunden: die Temperaturparameter, die bei ca. 10 \AA^2 lagen, konvergierten nicht. Die Verfeinerung wurde deshalb versuchsweise unter Ausschluß von W(6), W(7) und W(8) wiederholt. In einer anschließenden ΔF -Synthese waren die drei höchsten Restelektroendichten gerade an den drei fraglichen Stellen und der R -Index war von 0.126 auf 0.14 gestiegen. Dies und die Beobachtung, daß die fraglichen Wassermoleküle sich gerade an sterisch vernünftigen Plätzen befanden (Abstände zu Nachbaratomen $> 2.6 \text{ \AA}$), deutete stark darauf hin, daß es sich nicht um Geistermaxima handelte, sondern tatsächlich um (wahrscheinlich fehlgeordnete) Wassermoleküle. Auch die Ergebnisse der sorgfältig wiederholten Dichtebestimmung zeigten deutlich, daß der Kristallwassergehalt nicht bei 5 sondern bei 8 Molekülen Kristallwasser liegt ($D_m = 1.830 \pm 0.005 \text{ g/cm}^3$; $D_x(5\text{H}_2\text{O}) = 1.758$, $D_x(8\text{H}_2\text{O}) = 1.832 \text{ g/cm}^3$). In der anschließenden Verfeinerung wurden die drei Wassermoleküle wieder mit einbezogen, und in abwechselnden Zyklen wurden ihre isotropen Temperaturkoeffizienten und ihre Besetzungskoeffizienten variiert. Hierbei trat Konvergenz ein, wobei sich für die Besetzungskoeffizienten Werte um 0.6 ergaben. Ob diese Zahlen tatsächlich einer statistischen Unterbesetzung der Wasserpositionen — oder ob sie einer Art von Positions-Fehlordnung entsprechen, läßt sich nicht entscheiden. Trotz des formalen Defizits an Kristallwasser soll an der Auffassung der untersuchten Verbindung als „Octahydrat“ festgehalten werden.

Der endgültige R -Index für die 2344 benutzten Reflexe ist 0.115 ($R = \sum |F_0 - |F_c|| / \sum F_0$). Das Verhältnis Parameteränderung/Standardabweichung während des letzten Zyklus war kleiner als 1/10 für die Ortsparameter aller Atome, kleiner als 1/2 für die Besetzungs- und Temperaturfaktoren der fehlgeordneten Wassermoleküle und kleiner als 1/5 für die übrigen Temperaturparameter. In einer abschließenden ΔF -Synthese waren -0.8 e/\AA^3 und $+1.5 \text{ e/\AA}^3$ (in der Nachbarschaft von W(6), W(7) und zwischen Co(1) und Co(2)) die Extremwerte. Eine Fortsetzung der Verfeinerung erschien im Hinblick auf die begrenzte Qualität der Meßdaten nicht angebracht. Tab. 1 enthält die Orts- und Temperaturparameter der Atome. Eine Tabelle der Strukturparameter wird vom Verfasser auf Anfrage zur Verfügung gestellt.

⁹⁾ L. R. Saravia und S. Caticha-Ellis, Acta crystallogr. [Copenhagen] **20**, 927 (1966).

¹⁰⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1040 (1964).

Tab. 1. Die Atomparameter. Die Standardabweichungen (in Klammern) beziehen sich auf die letzte nach dem Dezimalpunkt angegebene Stelle. Kristallwassermoleküle sind mit „W“ bezeichnet. Die Populationsfaktoren für W(6), W(7) und W(8) sind 0.59(4), 0.61(4) und 0.66(4)

Atom	x	y	z	B (\AA^2)
CO(1)	0.0439(5)	0.1883(3)	0.2832(2)	1.4(1)
CO(2)	0.0611(6)	0.1797(3)	0.1573(3)	1.8(1)
CO(3)	0.0634(6)	0.3016(3)	0.3439(2)	1.8(1)
CO(4)	0.0050(6)	0.0808(3)	0.3506(2)	1.9(1)
S(1)	0.5393(11)	0.3621(5)	0.4377(4)	3.2(3)
S(2)	0.5743(10)	0.2892(4)	0.3804(4)	2.7(2)
S(3)	0.5153(10)	0.0743(5)	0.2253(5)	3.1(3)
S(4)	0.5694(10)	0.1650(4)	0.2413(4)	2.5(2)
S(5)	0.5731(11)	0.3772(5)	0.0531(5)	3.7(3)
S(6)	0.7273(12)	0.3661(5)	0.1229(5)	4.4(3)
O(1)	0.1552(20)	0.1476(9)	0.2294(9)	1.7(5)
O(2)	-0.0477(20)	0.2221(9)	0.2137(9)	1.7(5)
O(3)	0.1656(20)	0.2567(9)	0.2882(9)	1.9(5)
O(4)	-0.0644(19)	0.2331(9)	0.3362(9)	1.7(5)
O(5)	0.1324(21)	0.1473(9)	0.3501(9)	2.1(5)
O(6)	-0.0811(20)	0.1210(9)	0.2826(9)	1.9(5)
O(7)	0.4246(25)	0.3421(11)	0.4707(11)	4.6(7)
O(8)	0.4999(25)	0.4099(12)	0.3995(11)	4.4(6)
O(9)	0.6720(28)	0.3701(13)	0.4741(12)	5.9(7)
O(10)	0.6778(23)	0.3103(11)	0.3413(10)	3.8(6)
O(11)	0.6235(24)	0.2453(11)	0.4176(11)	4.2(6)
O(12)	0.4352(23)	0.2798(11)	0.3506(10)	3.5(6)
O(13)	0.6492(27)	0.0427(12)	0.2309(11)	5.2(7)
O(14)	0.4542(26)	0.0734(12)	0.1669(11)	4.9(7)
O(15)	0.4255(26)	0.0577(12)	0.2684(11)	5.1(7)
O(16)	0.6436(24)	0.1658(11)	0.2988(10)	3.7(6)
O(17)	0.6515(24)	0.1021(11)	0.1924(10)	3.9(6)
O(18)	0.4295(24)	0.1959(11)	0.2391(10)	3.9(6)
O(19)	0.4521(29)	0.3467(13)	0.0648(13)	6.9(8)
O(20)	0.5549(26)	0.4411(12)	0.0503(11)	4.9(7)
O(21)	0.6378(30)	0.3566(14)	0.0016(12)	7.0(8)
O(22)	0.7382(26)	0.2948(12)	0.1238(11)	4.9(7)
O(23)	0.6683(29)	0.3875(13)	0.1741(13)	6.7(8)
O(24)	0.8495(28)	0.3923(12)	0.1075(12)	5.8(7)
N(1)	-0.0704(28)	0.1119(13)	0.1552(12)	3.1(7)
N(2)	0.1815(26)	0.1320(12)	0.1086(11)	2.3(7)
N(3)	-0.0348(25)	0.2175(11)	0.0888(11)	1.7(6)
N(4)	0.1895(27)	0.2482(13)	0.1598(12)	3.2(7)
N(5)	-0.0387(26)	0.3408(12)	0.2750(11)	2.3(7)
N(6)	0.1980(27)	0.3669(13)	0.3451(12)	3.0(7)
N(7)	-0.0515(27)	0.3415(12)	0.4010(11)	2.6(7)
N(8)	0.1613(25)	0.2627(12)	0.4113(11)	2.6(6)
N(9)	-0.1114(27)	0.1253(12)	0.4028(11)	2.6(7)
N(10)	-0.1494(27)	0.0228(12)	0.3482(11)	2.6(7)
N(11)	0.1148(27)	0.0413(11)	0.4152(11)	2.0(6)
N(12)	0.1161(27)	0.0314(12)	0.2975(11)	2.4(7)
C(1)	-0.0262(41)	0.0671(18)	0.1123(18)	5.1(11)
C(2)	0.1280(41)	0.0656(18)	0.1097(17)	4.6(10)
C(3)	0.0537(33)	0.2644(15)	0.0656(14)	2.1(8)
C(4)	0.1324(35)	0.2967(15)	0.1179(15)	2.7(9)
C(5)	0.0500(42)	0.3899(19)	0.2529(18)	5.1(11)
C(6)	0.1409(42)	0.4167(20)	0.3040(18)	5.5(11)
C(7)	-0.0329(40)	0.3064(19)	0.4579(17)	4.8(11)
C(8)	0.1187(38)	0.2853(17)	0.4698(16)	3.8(10)
C(9)	-0.2130(39)	0.0815(18)	0.4306(17)	4.5(10)
C(10)	-0.2746(41)	0.0428(18)	0.3820(17)	4.9(11)
C(11)	0.2338(42)	0.0078(18)	0.3939(17)	4.8(10)
C(12)	0.1855(38)	-0.0179(18)	0.3314(16)	4.0(10)
W(1)	0.4524(24)	0.2205(13)	0.0982(11)	4.3(6)
W(2)	0.4201(26)	0.3371(12)	0.2275(11)	5.1(7)
W(3)	0.4207(27)	0.1402(13)	0.3927(12)	5.9(7)
W(4)	0.5232(33)	0.4460(15)	0.2028(14)	8.3(9)
W(5)	0.9703(31)	0.4349(14)	0.0008(14)	7.7(9)
W(6)	0.7966(47)	0.4443(21)	0.3319(20)	6.6(13)
W(7)	0.1199(45)	0.4487(20)	0.4475(19)	5.9(11)
W(8)	0.6512(41)	0.1034(18)	0.0731(17)	5.8(11)

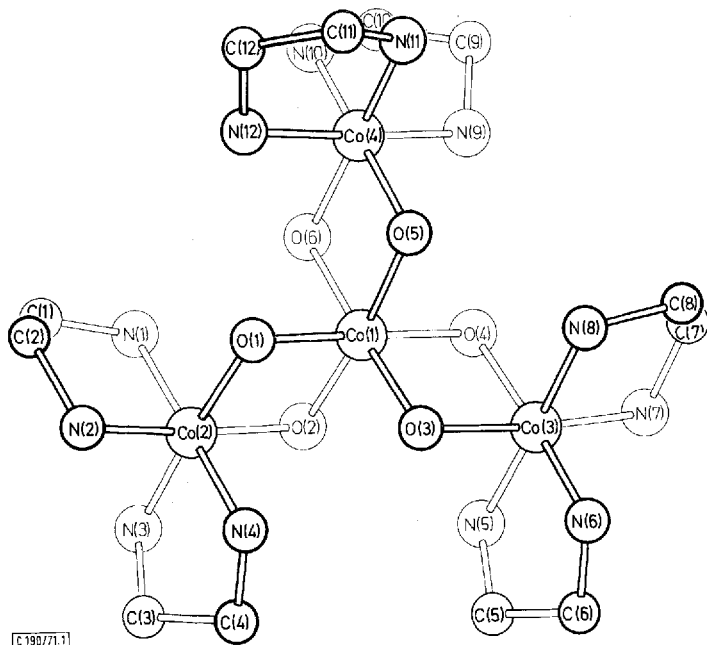
Ergebnisse und Diskussion

Molekülstruktur

Abbild. 1 zeigt das eine der beiden im Kristall vorkommenden enantiomorphen Kationen. Die Abbildung beweist, daß die von *Werner* postulierte Struktur des „Hexol“-Kations **2** richtig ist¹⁾. Die Konfiguration und Konformation des gezeigten Kations wird eindeutig durch das Symbol **A** dargestellt; **B** ist das entsprechende Symbol des Antipoden von **A**.



Diese Symbole stellen eine sinnvolle Erweiterung der $\Delta, \Lambda, \delta, \lambda$ -Symbolik³⁾ dar und werden an anderer Stelle im Detail diskutiert⁴⁾. Das Kation besitzt in guter Näherung die Eigensymmetrie C_2 mit der zweizähligen Achse in der Co(1)-Co(4)-Richtung. (Kurzer Ausdrucksweise wegen wird von „dem Kation“ gesprochen, wenn die interessierende Eigenschaft für beide Antipoden gleich ist.) Das Vorliegen dieser Symmetrie ist überraschend, denn die meisten Konformeren mit $\Delta(\Delta\Lambda\Lambda)$ - bzw.

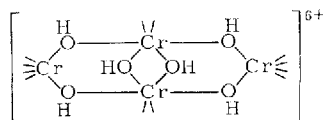


Abbild. 1. Ein Kation senkrecht zur Co(2), Co(3), Co(4)-Ebene gesehen

¹⁾ Zu dem gleichen Ergebnis gelangten *Marsh* und *Dixon* durch eine Strukturbestimmung an einem *racem.* Trinitrat-trithiocyanat von **2**; persönliche Mitteil. von *R. E. Marsh*.

$\Lambda(\Delta\Delta\Delta)$ -Konfiguration besitzen kein Symmetrieelement. Es ist anzunehmen, daß die gefundenen Konformationen der Äthylendiamin-Chelatringe nur im Kristall festliegen, daß dagegen in Lösung jeder Chelatring mehr oder weniger zeitlich-statistisch eine δ - oder λ -Konformation besitzt. Die Konformationen von Äthylendiamin-Chelatringen – insbesondere in $M(en)_3$ -Systemen ($M = \text{Metall}$) – wurden in letzter Zeit mehrfach diskutiert. Berechnungen der relativen Energien isolierter $M(en)_3$ -Gruppen zeigten, daß die $\Lambda\delta\delta\delta$ (bzw. $\Delta\lambda\lambda\lambda$)- und $\Lambda\lambda\delta\delta$ (bzw. $\Delta\delta\lambda\lambda$)-Konformeren am stabilsten sind und daß das $\Lambda\lambda\lambda\lambda$ (bzw. $\Delta\delta\delta\delta$)-Konformere am instabilsten ist^{12, 13}). Die Energiedifferenzen beruhen dabei auf den verschiedenen starken Wechselwirkungen zwischen nicht-gebundenen Atomen verschiedener en-Gruppen. Ein zweiter Faktor, der das Auftreten bestimmter $M(en)_3$ -Konformerer im Kristall bestimmt, ist der mit der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte Energiegewinn. Hierbei fungieren die Amin-Gruppen der en-Ringe als H-Donatoren. Unter diesem Aspekt sollte das $\Lambda\lambda\lambda\lambda$ (bzw. $\Delta\delta\delta\delta$)-Konformere am günstigsten sein¹⁴). Im Einklang hiermit wurden – entsprechend dem Angebot an Wasserstoffbrücken-Akzeptoren im Kristall – bisher alle $M(en)_3$ -Konformeren beobachtet. Am häufigsten scheinen allerdings $\Lambda\delta\delta\delta$ (bzw. $\Delta\lambda\lambda\lambda$)-Isomere vorzukommen. Über die anderen Isomeren wurde erst in jüngster Zeit berichtet^{14–17}). Sicherlich ist es auch für das vorliegende „Hexol“-Kation richtig, die Fixierung bestimmter Ringkonformationen im Kristall als das Ergebnis des Zusammenwirkens der beiden genannten Tendenzen aufzufassen.

Cr^{III} bildet Komplex-Kationen, deren Summenformeln denen der Kobalt-„Hexol“-Kationen **1** und **2** entsprechen^{18, 19}). Diese besitzen jedoch eine andere Struktur als die Kobalt-„Hexol“-Kationen. Die Ergebnisse zweier Röntgenstrukturanalysen zeigen übereinstimmend, daß die Metall-Atome hier an den Ecken eines Rhombus sitzen^{20, 21}):



Die Striche an den Cr-Atomen deuten NH_3 - bzw. en-Liganden an

Die vier Kobalt-Atome des Kations liegen innerhalb der Fehlergrenzen in einer Ebene (Abweichung von $\text{Co}(1)$ aus der Ebene der drei äußeren Co-Atome: $0.004 \pm 0.008 \text{ \AA}$). Die Abstände und Winkel im Kation sind in Tab. 2 zusammengestellt.

- 12) J. R. Gollgoly und C. J. Hawkins, *Inorg. Chem.* **9**, 576 (1970).
- 13) E. J. Corey und J. C. Bailar, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2620 (1959).
- 14) K. N. Raymond, P. W. R. Corfield und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **7**, 842 (1968).
- 15) K. N. Raymond, P. W. R. Corfield und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **7**, 1362 (1968).
- 16) K. N. Raymond und J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **7**, 2333 (1968).
- 17) J. H. Enemark, M. S. Quinby, L. L. Reed, M. J. Steuck und K. K. Walthers, *Inorg. Chem.* **9**, 2397 (1970).
- 18) S. M. Jörgensen, *J. prakt. Chem.* [2] **45**, 260 (1892).
- 19) P. Pfeiffer, W. Vorster und R. Stern, *Z. anorg. Chem.* **58**, 272 (1908).
- 20) E. Bang, *Acta chem. scand.* **22**, 2671 (1968).
- 21) M. T. Flood, R. E. Marsh und H. B. Gray, *J. Amer. chem. Soc.* **91**, 193 (1969).

Tab. 2. Intramolekulare Abstände und Winkel

Atome		Abstand	Atome		Abstand
Co(1)	- O(1)	1,90 \AA	C(1)	- C(2)	1,47 \AA
	- O(2)	1,90	C(3)	- C(4)	1,54
	- O(3)	1,91	C(5)	- C(6)	1,52
	- O(4)	1,92	C(7)	- C(8)	1,51
	- O(5)	1,91	C(9)	- C(10)	1,50
	- O(6)	1,91	C(11)	- C(12)	1,57
Co(2)	- O(1)	1,94	S(1)	- S(2)	2,13
	- O(2)	1,95	S(3)	- S(4)	2,12
Co(3)	- O(3)	1,93	S(5)	- S(6)	2,11
	- O(4)	1,95			
Co(4)	- O(5)	1,91	S(1)	- O(7)	1,44
	- O(6)	1,92		- O(8)	1,41
				- O(9)	1,46
Co(2)	- N(1)	1,96	S(2)	- O(10)	1,45
	- N(2)	1,96		- O(11)	1,44
	- N(3)	1,94		- O(12)	1,45
	- N(4)	1,95	S(3)	- O(13)	1,45
Co(3)	- N(5)	1,98		- O(14)	1,41
	- N(6)	1,94		- O(15)	1,40
	- N(7)	1,97	S(4)	- O(16)	1,44
	- N(8)	1,94		- O(17)	1,45
Co(4)	- N(9)	1,95		- O(18)	1,49
	- N(10)	1,95	S(5)	- O(19)	1,38
	- N(11)	1,95		- O(20)	1,44
	- N(12)	1,99	S(6)	- O(21)	1,44
				- O(22)	1,46
N(1)	- C(1)	1,48		- O(23)	1,46
N(2)	- C(2)	1,57		- O(24)	1,43
N(3)	- C(3)	1,47			
N(4)	- C(4)	1,52			
N(5)	- C(5)	1,49			
N(6)	- C(6)	1,52			
N(7)	- C(7)	1,51			
N(8)	- C(8)	1,50			
N(9)	- C(9)	1,54			
N(10)	- C(10)	1,53			
N(11)	- C(11)	1,47			
N(12)	- C(12)	1,47			

Atome			Winkel	Atome			Winkel
O(1)	- Co(1)	- O(2)	84,0 ⁰	N(1)	- C(1)	- C(2)	112,0 ⁰
O(3)	- Co(1)	- O(4)	83,9	N(2)	- C(2)	- C(1)	107,6
O(5)	- Co(1)	- O(6)	82,1	N(3)	- C(3)	- C(4)	108,4
O(1)	- Co(2)	- O(2)	81,8	N(4)	- C(4)	- C(3)	106,2
O(3)	- Co(3)	- O(4)	82,6	N(5)	- C(5)	- C(6)	109,5
O(5)	- Co(4)	- O(6)	82,0	N(6)	- C(6)	- C(5)	109,6
				N(7)	- C(7)	- C(8)	111,2
N(1)	- Co(2)	- N(2)	87,7	N(8)	- C(8)	- C(7)	105,1
N(3)	- Co(2)	- N(4)	86,3	N(9)	- C(9)	- C(10)	106,7
N(5)	- Co(3)	- N(6)	87,6	N(10)	- C(10)	- C(9)	105,6
N(7)	- Co(3)	- N(8)	86,4	N(11)	- C(11)	- C(12)	107,9
N(9)	- Co(4)	- N(10)	84,2	N(12)	- C(12)	- C(11)	106,8
N(11)	- Co(4)	- N(12)	85,9				
Co(1)	- O(1)	- Co(2)	97,1	S(2)	- S(1)	- O(7)	103,9
	- O(2)	- Co(2)	97,0			- O(8)	104,4
	- O(3)	- Co(3)	97,2			- O(9)	105,9
	- O(4)	- Co(3)	96,2	S(1)	- S(2)	- O(10)	105,7
	- O(5)	- Co(4)	98,0			- O(11)	106,4
	- O(6)	- Co(4)	97,9			- O(12)	102,7
				S(4)	- S(3)	- O(13)	104,7
Co(2)	- N(1)	- C(1)	109,2			- O(14)	104,7
	- N(2)	- C(2)	107,7			- O(15)	106,6
	- N(3)	- C(3)	110,8	S(3)	- S(4)	- O(16)	105,3
	- N(4)	- C(4)	110,6			- O(17)	104,9
Co(3)	- N(5)	- C(5)	109,7			- O(18)	103,7
	- N(6)	- C(6)	109,9	S(6)	- S(5)	- O(19)	107,7
	- N(7)	- C(7)	107,1			- O(20)	106,7
	- N(8)	- C(8)	113,9			- O(21)	103,9
Co(4)	- N(9)	- C(9)	108,9	S(5)	- S(6)	- O(22)	103,7
	- N(10)	- C(10)	113,6			- O(23)	103,8
	- N(11)	- C(11)	111,3			- O(24)	104,6
	- N(12)	- C(12)	109,5				

Durchschnittliche Standardabweichungen der Abstände und Winkel

Co - O	0,02 \AA
Co - N	0,03
N - C	0,05
C - C	0,06
S - S	0,01
S - O	0,03

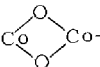
O - Co - O	0,9 ⁰
Co - O - Co	1,0
N - Co - N	1,1
Co - N - C	2,2
N - C - C	3,3
S - S - O	1,2

Die Zahlenwerte chemisch äquivalenter Abstände und Winkel streuen stark. Dies reflektiert die nicht hohe Qualität der Intensitätsdaten (vide supra). Die Mittelwerte, \bar{s} , und die mittels

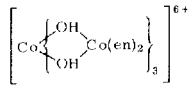
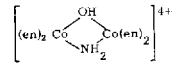
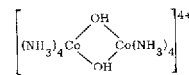
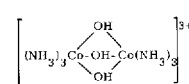
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (s_i - \bar{s})^2}{N - 1}} \quad (s_i = i\text{-ter von } N \text{ Meßwerten})$$

berechneten Standardabweichungen der Einzelmessungen sind unten aufgeführt. Die Mittelwerte stimmen gut mit den entsprechenden Mittelwerten in anderen en-Gruppen enthaltenden Co^{III}-Komplexen überein; die in Klammern beigegebenen Werte wurden beispielsweise am [(en)₂Co·μ(NH₂,OH)·Co(en)₂]⁴⁺-Kation beobachtet²²⁾.

Co—μ·O	1.922 ± 0.018 Å	
Co—N	1.956 ± 0.018 Å	(1.960 ± 0.009 Å)
C—N	1.505 ± 0.033 Å	(1.476 ± 0.009 Å)
C—C	1.515 ± 0.039 Å	(1.485 ± 0.013 Å)
O—Co—O	82.7 ± 1.0°	
N—Co—N	86.3 ± 1.3°	(84.5 ± 0.6°) Ring-Innenwinkel
Co—O—Co	97.2 ± 0.7°	
Co—N—C	110.2 ± 2.1°	(110.1 ± 1.0°)
N—C—C	108.0 ± 2.2°	(107.3 ± 0.9°)

Gut ist auch die Übereinstimmung der Dimensionen der drei 4-gliedrigen  Ringe im Kation. Die Werte für das vorliegende und für verwandte bisher untersuchte Kationen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die Zusammenstellung zeigt, daß in

Tab. 3. Vergleich der Abmessungen der Zentralringe in einigen OH- und NH₂-verbrückten Kobaltkomplex-Kationen. Die aus den Koordinatenfehlern berechneten Standardabweichungen sind in Klammern beigelegt. Kommen mehrere chemisch äquivalente Abstände bzw. Winkel vor, so sind die Mittelwerte und die durchschnittlichen individuellen Standardabweichungen angegeben

Kation	Abstand	Abstand	Abstand	Winkel	Winkel	Referenz
	Co...Co	Co-μO bzw. Co-μN	μO...μO bzw. μO...μN	μO-Co-μO bzw. μO-Co-μN	Co-μO-Co bzw. Co-μN-Co	
	2.89(1) Å 2.88(1) 2.88(1)	1.92(2) Å	2.54(3) Å	82.7(9)°	97.2(10)°	diese Arbeit
	2.98(1)	1.93(1) O 1.95(1) N	2.48(1)	79.8(2)	100.5(3) O 99.7(2) N	Thewalt und Marsh ²²⁾
	2.93(1)	1.91(2)	2.46(2)	79.9(5)	100.1(5)	Proust ²⁶⁾
	2.55(2)	1.96(7)	2.57(9)	82.4(3)	81.1(4)	Andersen ²⁷⁾

22) U. Thewalt und R. E. Marsh, im Druck.

zweifach verbrückten Kationen (die drei ersten angeführten Komplexe) die $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Abstände bei 2.9–3.0 Å liegen, die Ring-Innenwinkel an Co nahe bei 80° und die Winkel am Brücken-O- bzw. -N-Atom nahe bei 100° liegen. Das letzte angeführte Komplex-Kation besitzt 3 μOH -Gruppen. Während in den zweifach verbrückten Kationen die Verknüpfung der Koordinationsoktaeder über eine Kante erfolgt, sind sie hier über eine Fläche verknüpft. Dementsprechend ist der $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Abstand von 2.9–3.0 auf 2.55 Å, und der $\text{Co}-\text{O}-\text{Co}$ -Winkel von ca. 100° auf 81° reduziert. Interessant ist die Beobachtung, daß die transannularen $\text{O} \cdots \text{O}$ - bzw. $\text{O} \cdots \text{N}$ -Abstände in allen zweifach verbrückten Kationen und in dem dreifach verbrückten Kation sehr ähnlich sind: 2.46–2.57 Å. Da diese Abstände deutlich kürzer sind als es dem O^{2-} -Ionenradius und dem O-van der Waals-Radius entspricht (beide ca. 1.40 Å²³), liegt die Vermutung nahe, daß eine möglichst dichte Packung der Brückenatome ein strukturbestimmender Faktor für diese Komplexe ist. Inwieweit Co-Co-Wechselwirkungen in den aufgeführten Komplexen eine Rolle spielen, ist noch nicht geklärt. Vergleicht man den doppelten metallischen Einfachbindungsradius von Co, 2.32 Å²⁴, mit den $\text{Co} \cdots \text{Co}$ -Abständen in den Kationen mit zwei Brücken, 2.88–2.98 Å, so folgt, daß die Existenz von Co–Co-Bindungen unwahrscheinlich ist. Der ungewöhnlich hohe Wert des Circulardichroismus für die Ionen 1 und 2 im sichtbaren Spektralbereich deutet allerdings darauf hin, daß die zentralen CoO_6 - und die peripheren CoO_2N_4 -Chromophore sich gegenseitig in einer noch unbekanntenen Weise beeinflussen^{6,25}). Auf die Möglichkeit von Co–Co-Bindungen in dem $[(\text{NH}_3)_3\text{Co} \cdot \mu(\text{OH})_3 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$ -Kation hat Andersen hingewiesen²⁷).

Information über das Ausmaß der Nicht-Planarität der en-Ringe ist in Tab. 4 gegeben. Mittelwerte und Standardabweichungen der Einzelwerte, zusammen mit den entsprechenden Werten für das $[(\text{en})_2\text{Co} \cdot \mu(\text{NH}_2, \text{OH}) \cdot \text{Co}(\text{en})_2]^{4+}$ -Kation²²) in Klammern, sind:

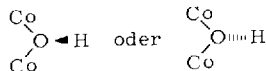
Abstand C (N, Co, N)-Ebene	$0.31 \pm 0.13 \text{ \AA}$	$(0.33 \pm 0.09 \text{ \AA})$
α	$24.0 \pm 1.9^\circ$	$(26.3 \pm 1.4^\circ)$
β	$44.6 \pm 2.4^\circ$	$(48.9 \pm 2.8^\circ)$

(α und β sind hier wie in l. c.¹⁴) gebraucht:

α = Winkel zwischen den Ebenen N, Co, N und C, Co, C;

β = Torsionswinkel N–C–C–N)

Wasserstoffatome wurden nicht lokalisiert. Deshalb war es zunächst auch nicht möglich, zu entscheiden, welche der beiden Möglichkeiten — entsprechend sp^3 -Hybridisierung an O — für eine gegebene μ -OH-Gruppe realisiert ist:



²³ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 479 und 249, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968.

²⁴ l. c.²³, S. 379.

²⁵ S. F. Mason und J. W. Wood, Chem. Commun. 1967, 209.

²⁶ C. K. Prout, J. chem. Soc. [London] 1962, 4429.

²⁷ P. Andersen, Acta chem. scand. 21, 243 (1967).

Tab. 4. Abweichungen der en-Chelatringe von der Planarität. Zur Bedeutung von α , β s. Text

Ebene durch	Abweichung von Ebene		α	β
co(2), N(1), N(2)	c(1) c(2)	0,22 Å 0,36	23,4°	44,1°
co(2), N(3), N(4)	c(3) c(4)	0,36 0,27	24,4	45,4
co(3), N(5), N(6)	c(5) c(6)	0,27 0,28	21,4	40,8
co(3), N(7), N(8)	c(7) c(8)	0,44 0,16	23,4	43,4
co(4), N(9), N(10)	c(9) c(10)	0,57 0,09	27,0	46,9
co(4), N(11), N(12)	c(11) c(12)	0,27 0,38	24,5	46,9

Eine Berechnung der zu erwartenden H···H-Abstände zeigte jedoch, daß mit hoher Wahrscheinlichkeit alle sechs an O gebundenen H-Atome axiale Stellung haben (in Bezug auf die lokale dreizählige Achse des zentralen Koordinationsoktaeders). Es wurden dazu — entsprechend sp^3 -Hybridisierung — für jedes O- und N-Atom die Positionen für jeweils zwei H-Liganden berechnet. (Die N—H- und O—H-Abstände wurden zu 1,06 Å und die H—O—H- und die H—N—H-Winkel zu 109,5° angenommen; von den zwei berechneten Positionen an einem O-Atom ist natürlich nur eine mit einem H-Atom besetzt.) Für die intramolekularen H···H-Kontakte (des Typs O(3)—H···H—N(4)) ergaben sich hieraus 2,4–2,6 Å für axial, bzw. 1,1–1,5 Å für äquatorial an O gebundene H-Atome. Die ersteren entsprechen in etwa dem van der Waalsschen Radius von Wasserstoff (1,2 Å, *Pauling*²⁸⁾); die letzteren dagegen sind unrealistisch kurz. Die Annahme axialer H-Atome wird auch durch den von der Kristallstruktur implizierten Wasserstoffbrückenverband gestützt (vide infra).

Die Bindungsabstände und -Winkel der drei kristallographisch unabhängigen Dithionatgruppen sind in Tab. 2 aufgeführt. Die Mittel- und σ -Werte sind:

S—S	2.117 ± 0.010 Å
S—O	1.438 ± 0.029 Å
O—S—S	105.0 ± 1.3°

Sie stimmen innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den in anderen Strukturbestimmungen gefundenen Werten überein (vgl. die Zusammenstellung von *Guttormson* und *Stanley*²⁹⁾). Die Sauerstoffatome sind „auf Lücke“ angeordnet.

Kristallstruktur

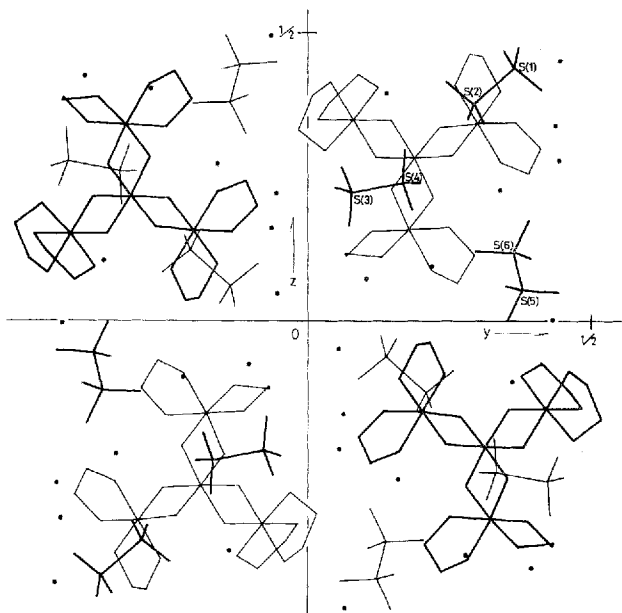
Das Kation läßt sich in erster Näherung als scheibenförmig beschreiben, wobei die Co-Atome in der Ebene seiner größten Ausdehnung liegen. Die Kationen sind annähernd parallel zueinander und zur y,z -Ebene gepackt. Abbild. 2 verdeutlicht ihre Anordnung. Zwischen zwei in x -Richtung übereinander liegenden Kationen

²⁸⁾ J. c. 23), S. 249.

²⁹⁾ R. J. *Guttormson* und E. *Stanley*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **B 25**, 971 (1969).

liegen zwei unabhängige Dithionatanionen. Die S—S-Achsen dieser Gruppen (S(1)—S(2) und S(3)—S(4)) verlaufen ebenfalls etwa parallel zur y,z -Ebene. Die dritte Dithionatgruppe, S(5)—S(6), mit hierzu stark geneigter Achse, liegt außerhalb des Bereiches zwischen a -translatierten Kationen. Zwischen dem Kation, den Anionen und den Kristallwassermolekülen existieren viele Kontakte im Bereich von 2.6—3.2 Å. Ein großer Teil dieser Kontakte dürfte Wasserstoffbrücken entsprechen. In Tab. 5 sind die Kontakte zwischen Kation und umgebenden Gruppen aufgeführt, die ≤ 3.2 Å sind. Die Anordnung der potentiellen, den μ -OH-Gruppen jeweils am nächsten gelegenen Wasserstoffbrücken-Akzeptoren ist derart, daß die berechneten Positionen axialer H-Atome mehr oder weniger nahe den Verbindungslinien O...Akzeptor liegen; (über Details der Berechnung der H-Positionen siehe „Molekülstruktur“). Die O—H_{ax}—Akzeptor-Winkel, die natürlich nur Näherungswerte darstellen, berechnen sich zu:

167°	(O(1) ... O(18))	133°	(O(4) ... O(10, a))
171°	(O(2) ... O(17, a))	133°	(O(5) ... W(3))
142°	(O(3) ... O(12))	172°	(O(6) ... O(16, a))



[C 199/71, 2]

Abbild. 2. Projektion der Struktur entlang der a -Achse. Die stärker gezeichneten Kationen liegen bei $x \approx 1/2$; die schwächer gezeichneten bei $x \approx 0$

Wie bereits erwähnt wurde, kann umgekehrt aus dieser Geometrie auf die Existenz axialer, O-gebundener H-Atome geschlossen werden. Im Kation gibt es mehrere Kontakte, die sich als intramolekulare H-Brücken via äquatorial an N-gebundene H-Atome deuten lassen: N(1) ... O(6), N(4) ... O(3), N(5) ... O(2) und N(8) ... O(5). Die entsprechenden N ... O-Abstände und die N—H—O-Winkel liegen bei 2.91 bis 2.99 Å bzw. 137—149°.

Tab. 5. Kontakte $\leq 3.2 \text{ \AA}$ zwischen Kation und umgebenden Anionen und Wassermolekülen. Symmetrieschlüssel: kein Buchstabe, Koordinaten von Tab. 1; (a) $-1+x, y, z$; (b) $-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$; (c) $1/2-x, -1/2+y, 1/2-z$; (d) $-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$

Atome		Abstand
o(1)	o(18)	2.80 \AA
o(2)	o(17, a)	2.99
o(3)	o(18)	3.12
	o(12)	2.87
o(4)	o(16, a)	3.20
	o(10, a)	3.00
o(5)	w(3)	2.83
o(6)	o(16, a)	2.84
N(1)	w(8, a)	3.12
N(2)	o(14)	3.10
	o(9, d)	3.05
N(3)	o(22, a)	2.91
	o(7, d)	2.99
N(4)	o(18)	3.02
	w(1)	3.01
N(5)	w(6, a)	3.12
N(6)	o(8)	3.17
	o(12)	2.97
	w(7)	3.09
N(7)	w(7)	3.04
	o(10, a)	2.89
	w(6, a)	3.08
N(8)	o(12)	3.05
N(9)	o(21, b)	3.16
N(10)	o(13, a)	3.19
	o(23, c)	3.07
	o(20, c)	3.02
N(11)	o(20, b)	3.19
	o(21, b)	3.01
	o(20, c)	2.90
K(12)	o(15)	3.11
	w(4, c)	2.89

Der erste Teil der Untersuchung — Präparatives, Sammeln der Daten — erfolgte am California Institute of Technology, Pasadena. My thanks are due to Prof. *R. E. Marsh*. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Prof. *E. Hellner* vom hiesigen Institut für die Bereitstellung der Institutsmittel, um die Arbeit zu Ende zu führen, und den Mitarbeitern der Zentralen Rechenanlage, Marburg, für die gute Zusammenarbeit.

Beschreibung der Versuche

Tris[*di- μ -hydroxo-bis*(äthylendiamin)kobalt(III)]kobalt(III)-hexanitrat-trihydrat, [$\text{Co}_4\text{C}_{12}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_6$](NO_3) $_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, wurde entsprechend *Werners* Angaben dargestellt²⁾. Umsetzung dieses Salzes mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lieferte *racem. Tris*[*di- μ -hydroxo-bis*(äthylendiamin)kobalt(III)]kobalt(III)-trisdithionat-octahydrat, [$\text{Co}_4\text{C}_{12}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_6$](S_2O_6) $_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Zur Darstellung relativ großer Kristalle eignet sich die folgende Methode: Eine Lösung des *Nitrates* wird mit einigen Körnchen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Im Verlauf von 1–2 Tagen bilden sich dann an einigen Stellen der Glaswand Drüsen von lattenförmigen Kristallen (Länge bis zu ca. 1 cm) des schwerlöslichen Dithionat-octahydrates. Die so erhaltenen Kristalle wurden unmittelbar zur Analyse und zu den Röntgenuntersuchungen benutzt.

$\text{Co}_4\text{C}_{12}\text{H}_{54}\text{N}_{12}\text{O}_6$][S_6O_{18}] $\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1322.9) Ber. C 10.90 N 12.70 S 14.54
Gef. C 11.03 N 12.75 S 14.97

Die Längsachse der monoklinen Kristalle entspricht der kristallographischen *a*-Achse. Die Raumgruppe ergab sich als $\text{P}2_1/\text{n}$ aus den systematischen Auslöschungen in Weissenberg-Photographien (*h0l* fehlt für *h+l* ungerade und $0k0$ fehlt für *k* ungerade).

Die Kristalldaten sind:

$$\begin{aligned}
 a &= 9.464 \pm 0.001 \text{ \AA} & Z &= 4 \\
 b &= 22.355 \pm 0.005 \text{ \AA} & F(000) &= 2744 \\
 c &= 22.725 \pm 0.002 \text{ \AA} \\
 \beta &= 94.33 \pm 0.01^\circ \\
 V &= 4794 \text{ \AA}^3 \\
 (\lambda(\text{CuK}\alpha_1) &= 1.54051 \text{ \AA}) \\
 D_m &= 1.830 \pm 0.005 \text{ g/cm}^3 \\
 D_x &= 1.832 \text{ g/cm}^3 \text{ (Octahydrat)}
 \end{aligned}$$

Die Gitterkonstanten wurden aus Nullzonen-Weissenberg-Photographien durch Vermessen einer Reihe von Reflexen und Auswertung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt. Die hierzu benutzten asymmetrischen Photographien waren in einer Kamera mit Radius $r = 5$ cm mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung hergestellt worden. D_m wurde mittels der Schwebemethode bestimmt. Reflexintensitäten wurden auf einem Datex-gesteuerten GE-Diffraktometer gesammelt (Fe_2O_3 -gefilterte Co-Strahlung, Scintillationszähler). Testläufe zeigten, daß die Intensitäten im Verlauf von einigen Tagen merklich abnahmen. Um die Gesamtmeßdauer kurz zu halten, wurde für die endgültigen Messungen ein relativ großes Kristallfragment benutzt ($0.21 \times 0.30 \times 0.07$ mm³ in a -, b - bzw. c -Richtung; b parallel zur φ -Achse des Diffraktometers), so daß die Meßzeiten für die Einzelreflexe entsprechend kurz gewählt werden konnten (Θ - 2Θ -Methode; Meßgeschwindigkeit $4^\circ/\text{Min.}$; Untergrundmessung an beiden Reflexenden je 9 Sek.). Der erfaßte 2Θ -Bereich war $2\Theta \leq 100^\circ$ für $h = 0$ und $2\Theta \leq 90^\circ$ für $h \neq 0$. Den Intensitätswerten, I , wurden in Abhängigkeit von Meß- und Untergrundstatistik und unter Berücksichtigung des additiven Terms $(0.02 S)^2$ ($S =$ Integrale Scanintensität) $\sigma^2(I)$ -Werte zugeordnet. Insgesamt wurden 2410 Reflexe erfaßt. Eine LP-Korrektur erfolgte in der üblichen Weise. Da die Absorption — bedingt durch die unregelmäßige Gestalt des Kristallfragments — stark von φ abhing, wurden für mehrere $0k0$ -Reflexe die Intensitäten als Funktion von φ aufgezeichnet. Auf diesen Werten basierte die empirische Absorptionskorrekturfunktion $A(\varphi, \Theta)$, die in späteren Stadien auf die I - und $\sigma^2(I)$ -Werte angewandt wurde.

Benutzte Rechenprogramme

Unterprogramme des CRYRM-Systems³⁰⁾ für die Berechnung der Gitterkonstanten und das Sammeln und Auswerten der Intensitätsdaten; Algol-Programme von *Burzlaff*³¹⁾ zur Berechnung der K -Kurve, der E -Werte und zum Aufsuchen und Auswerten der Sayre-Tripelbeziehungen; das Fourier-Programm von *Block* und *Holden* und das Kleinste-Quadrate-Programm von *Busing*, *Martin* und *Levy*, beide in von *Fischer* für den Marburger TR4 modifizierten Algol-Versionen³²⁾; eigene Programme zur Berechnung der Molekülmetrik.

³⁰⁾ D. J. Duchamp, A. C. A. Meeting, Paper B-14, Bozeman, Montana, U.S.A. 1964.

³¹⁾ H. Burzlaff, unveröffentlicht.

³²⁾ W. Fischer, unveröffentlicht.