

Thiazyltrifluorid-Komplexe von Mg und Zn

Thiazyltrifluoride Complexes of Mg and Zn

Ulrich Behrens^a, Reinhard Hoppenheit^{b,++}, Wilhelm Isenberg^{b,++}, Enno Lork^a, Jan Petersen^a, Rüdiger Mews*

^a Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität Bremen, Leobener Straße NW 2, D-28334 Bremen

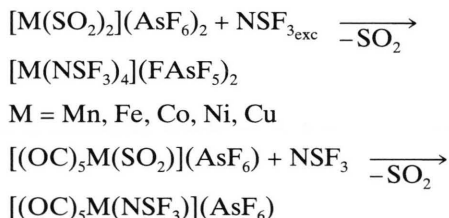
^b Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen

Z. Naturforsch. **49b**, 238–242 (1994); eingegangen am 11. Oktober 1993

Thiazyltrifluoride, X-Ray, Magnesium Complexes, Zinc Complexes

The preparations of $[\text{Mg}(\text{NSF}_3)_4](\text{AsF}_6)_2$ (**2a**) and $[\text{Zn}(\text{NSF}_3)_4](\text{AsF}_6)_2$ (**2b**) are reported. The structure of **2b** was determined by X-ray diffraction. The ligand properties of NSF_3 are discussed.

Thiazyltrifluorid-Komplexe sind seit über 10 Jahren bekannt, Beispiele aus der Komplexchemie [1] und der metallorganischen Chemie [2] sind in der Literatur beschrieben. Die Synthese dieser Verbindungen erfolgte in flüssigem SO_2 durch Austausch des schwach gebundenen Solvensliganden:



Strukturbestimmungen liegen lediglich für $[\text{Mn}(\text{NSF}_3)_4](\text{FAsF}_5)_2$ vor [1]. Bei der Fixierung von NSF_3 an die Übergangsmetallzentren werden die SN- und SF-Valenzschwingungen im Vergleich zum freien Liganden zu höheren Wellenzahlen verschoben; dieses spiegelt sich, wie an $[\text{Mn}(\text{NSF}_3)_4](\text{FAsF}_5)_2$ gezeigt, in einer deutlichen Verkürzung der SN- und SF-Bindungslängen wider. Vergleichbare Effekte werden nach Modellrechnungen für den Angriff des einfachsten Elektrophils, des Protons, vorhergesagt [3, 4]. Sind bei der Reaktion der Thiazyl-Lewis-Base und der Übergangsmetall-Lewis-Säure nur

σ -Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen von Bedeutung, so ist die Komplexbildung ein gutes Modell für die Beschreibung des Primärangriffs eines Elektrophils am Thiazylstickstoff. Spielen jedoch auch π -Wechselwirkungen eine Rolle, so sollten deutliche Unterschiede in den Bindungsverhältnissen zwischen Übergangsmetallkomplexen und Komplexen bestehen, bei denen Metalle mit voll besetzten d-Orbitalen oder Hauptgruppenelemente beteiligt sind.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Thiazyltrifluorid-Komplexe des Mg und Zn sowie über die Strukturbestimmung der letztgenannten Verbindung.

Experimentelles

Die Ausgangsverbindungen $[\text{Mg}(\text{SO}_2)_2](\text{AsF}_6)_2$ [5], $[\text{Zn}(\text{SO}_2)_2](\text{AsF}_6)_2$ [5] und NSF_3 [6] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Alle Umsetzungen erfolgten unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 325 (Nujol oder Kel-F-Verreibungen, KBr-Fenster), die NMR-Spektren (Lösungen in SO_2 , CFCl_3 int. Stand.) mit einem Bruker WP 80 SY vermessen. Die Elementaranalysen bestimmte das Mikroanalytische Labor Beller, Göttingen.

Tetrakis(thiazyltrifluorid)magnesium-bis(hexafluorarsenat) (2a)

In einem zwischenkligen Reaktionsgefäß mit Fritte, Teflonventil und Magnetührstab [7] werden in einem Schenkel 0,875 g (1,65 mmol) $[\text{Mg}(\text{SO}_2)_2](\text{AsF}_6)_2$ (**1a**) vorgelegt und 1,95 g (18,8 mmol) NSF_3 sowie etwa 20 ml SO_2 als Lösungsmittel im Vakuum bei -196°C hinzukondensiert. Man läßt auftauen und rührt eine Stunde bei

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mews.

+ Gegenwärtige Adresse: Mündener Gummiwerk GmbH, Kasseler Straße 11, D-34346 Hannoversch-Münden.

++ Gegenwärtige Adresse: Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA.

Raumtemperatur. Danach wird das Reaktionsgemisch über die Fritte in den anderen Teil des Reaktionsgefäßes dekantiert, das Lösungsmittel und überschüssiger Ligand bei Atmosphärendruck in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle abgeblasen. Anschließend werden 10 min im Ölpumpenvakuum Reste von Lösungsmittel und Ligand abgepumpt. Als Rückstand verbleiben 1,343 g **2a** (quant.). – ^{19}F -NMR: SF_3 58,8 (s), AsF_6^- –63,6 ppm (s, br). – IR: $\nu = 1598$ (vs), 885 (vs), 841 (s), 730 (vs), 707 (s), 679 (s), 548 (m), 449 (m), 394 (s), 362 cm^{-1} (m).

$\text{As}_2\text{F}_{24}\text{MgN}_4\text{S}_4$ (814,4)
Ber. F 55,99 S 15,75%,
Gef. F 54,7 S 15,7%.

Tetrakis(thiazyltrifluorid)zink-bis(hexafluorarsenat) (**2b**)

Analog **2a** werden aus 1,05 g (1,80 mmol) $[\text{Zn}(\text{SO}_2)_2](\text{AsF}_6)_2$ (**1b**) und 2,07 g (20,0 mmol) NSF_3 1,57 g **2b** erhalten (quant.). – ^{19}F -NMR: SF_3 54,8 (s), AsF_6^- –61,3 (s, br). – IR: $\nu = 1618$ (s), 906 (vs), 860 (s), 706 (vs), 559 (m), 454 (m), 400 cm^{-1} (s).

$\text{As}_2\text{F}_{24}\text{N}_4\text{S}_4\text{Zn}$ (855,5)
Ber. F 53,30 S 14,99%,
Gef. F 53,0 S 14,9%.

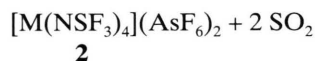
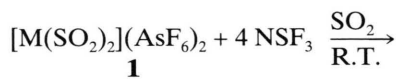
Röntgenstrukturanalyse von **2b**

Der hier verwendete Datensatz wurde bei -100°C auf einem Siemens-P4-Einkristalldiffrak-

tometer mit monochromatisierter Mo- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71,073$ pm) gesammelt. Die Strukturlösung geschah mit Direkten Methoden. Alle Atome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert [8], Einzelheiten zu der Strukturbestimmung von **2b** sind in Tab. I angegeben [9]. Eine bei Raumtemperatur durchgeführte Strukturuntersuchung lieferte aufgrund der hohen thermischen Bewegung der NSF_3 -Liganden sehr hohe Standardabweichungen für Bindungslängen und -winkel; eine sinnvolle Diskussion der Bindungsverhältnisse war mit diesen Daten nicht möglich.

Ergebnisse und Diskussion

Analog zu den Übergangsmetallen Mn, Fe, Co, Ni und Cu läßt sich in Magnesium- und Zink-bis(schwefeldioxid)bis(hexafluorarsenat) der schwach gebundene Ligand SO_2 unter milden Bedingungen gegen Thiazyltrifluorid austauschen:



1a, 2a: M = Mg; **1b, 2b:** M = Zn

Für den Magnesiumkomplex **2a** kann aus den IR-Spektren auf eine dem $[\text{Mn}(\text{NSF}_3)_4](\text{FAsF}_5)_2$ analoge Struktur geschlossen werden. Röntgenographische Untersuchungen an der letztgenannten Verbindung zeigen, daß die NSF_3 -Liganden basal angeordnet sind und daß die AsF_6^- -Anionen über F-Brücken apical das verzerrt oktaedrische Koordinationspolyeder des Zentralatoms ergänzen. Diese Wechselwirkung der AsF_6^- -Anionen mit den Zentralatomen führt zu einer Verzerrung der AsF_6^- -Oktaeder und zu einer – im IR-Spektrum deutlich beobachtbaren – Aufspaltung der F_{1u} -Valenzschwingung. Diese koordinationsbedingte Aufspaltung wird in **2a** beobachtet, nicht jedoch in **2b**. Dieses legt die Vermutung nahe, daß im Zn-Komplex **2b** die NSF_3 -Liganden das Zentralatom tetraedrisch koordinieren.

Ein weiteres Indiz, das für die tetraedrische Koordination des zentralen Zn spricht, ist die Lage der SN-Valenzschwingung des Komplex-gebundenen NSF_3 . Bei Komplex-Bindung des Liganden wird eine starke Verschiebung der SN- und der SF-Valenzschwingungen nach höheren Wellenzahlen be-

Tab. I. Kristallographische Daten für die Verbindung **2b**.

| | |
|---|---|
| Summenformel | $\text{As}_2\text{F}_{24}\text{N}_4\text{S}_4\text{Zn}$ |
| M | 855,5 |
| Datensammlung bei ($^\circ\text{C}$) | -100 |
| Raumgruppe | $P2_1/c$ |
| <i>a</i> (pm) | 1297,8(4) |
| <i>b</i> (pm) | 1161,7(3) |
| <i>c</i> (pm) | 1530,4(5) |
| β ($^\circ$) | 113,82(2) |
| <i>V</i> (nm^3) | 2,1108(11) |
| <i>Z</i> | 4 |
| $\rho_{\text{ber.}}$ (Mg m^{-3}) | 2,69 |
| μ (mm^{-1}) | 4,9 |
| Anzahl der Reflexe | |
| gesammelte | 5998 |
| unabhängige | 4864 |
| beobachtete | 2727 |
| $F > p\sigma(F)$, $p =$ | 4 |
| $2\theta_{\text{max}}$ ($^\circ$) | 55 |
| <i>R</i> [%] | 4,77 |
| <i>R_w</i> [%] | 4,39 |
| g bei $w^{-1} = \sigma^2(F) + gF^2$ | 0,0002 |
| GOOF | 1,39 |
| Verfeinerte Parameter | 316 |
| Restelektronendichte (e nm^{-3}) | $+7,4 \times 10^2; -7,7 \times 10^2$ |

Tab. II. Ionenradien, SN- und SF-Valenzschwingungen in Metall(II)tetrakis(thiazyltrifluorid)hexafluorarsenaten.

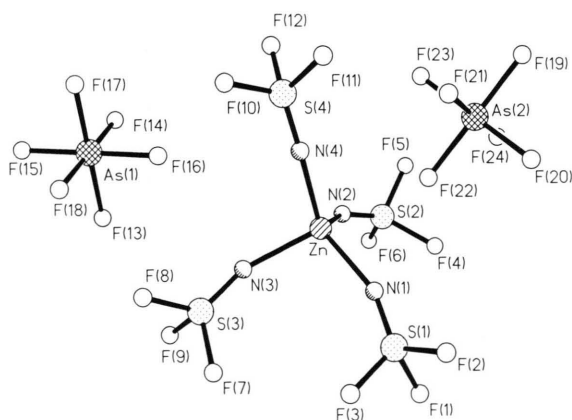
| Ion | Radius (pm) | ν_{SN} (cm ⁻¹) | ν_{SF} (cm ⁻¹) | Koordinationszahl |
|--------------------------------|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------|
| Mn ²⁺ | 97 | 1580 | 880/836 | 6 |
| Fe ²⁺ | 92 | 1590 | 883/837,5 | 6 |
| Co ²⁺ | 88,5 | 1598 | 885/840 | 6 |
| Mg ²⁺ (2a) | 86 | 1598 | 885/841 | 6 |
| Ni ²⁺ | 83 | 1610 | 885/840 | 6 |
| Zn ²⁺ (2b) | 74 | 1618 | 906/860 | 4 |
| Cu ²⁺ | 71 | 1621 | 898/849 | 6 |

obachtet. Diese Verschiebung erfolgt parallel zur Größe der Metallionenradien und zu deren Lewis-Acidität.

Aus Tab. II ist ersichtlich, daß sich **2a** mit $\nu_{\text{SN}} = 1598 \text{ cm}^{-1}$ und einem Ionenradius von 86 pm für hexakoordiniertes Mg gut in die gefundene Reihe einordnen läßt. Befriedigend eingepaßt wird der Zn-Komplex nur bei Tetraoordination, da der Ionenradius für Zn der Koordinationszahl 6 mit 88 pm zwischen denen von Co²⁺ und Mg²⁺ liegt und somit die S–N-Valenzschwingung des NSF₃-Liganden um 1598 cm⁻¹ zu erwarten wäre.

Strukturuntersuchungen an [Zn(NSF₃)₄](AsF₆)₂ (**2b**)

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **2b** im Kristall, in Tab. III sind die Atomkoordinaten, in Tab. IV Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben. Die aus den IR-Spektren abgeleitete Struktur wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Das zentrale Zn ist verzerrt tetraedrisch

Abb. 1. Molekülstruktur der Verbindung **2b** im Kristall.Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) von **2b**.

| Atom | x | y | z | U _{eq} * |
|-------|----------|----------|---------|-------------------|
| Zn | 7021(1) | 6518(1) | 1696(1) | 28(1) |
| N(1) | 7130(6) | 8213(5) | 1777(5) | 36(3) |
| S(1) | 7412(2) | 9299(2) | 1649(2) | 35(1) |
| F(1) | 6635(4) | 10055(4) | 872(4) | 56(2) |
| F(2) | 7675(5) | 10159(4) | 2433(4) | 66(3) |
| F(3) | 8443(4) | 9530(4) | 1449(4) | 63(3) |
| N(2) | 5451(5) | 6056(5) | 953(4) | 32(3) |
| S(2) | 4327(2) | 6365(2) | 635(1) | 31(1) |
| F(4) | 3946(4) | 7565(4) | 722(3) | 45(2) |
| F(5) | 3581(4) | 5770(5) | 1035(4) | 58(2) |
| F(6) | 3574(4) | 6194(4) | -401(3) | 52(2) |
| N(3) | 7904(6) | 6118(6) | 923(5) | 38(3) |
| S(3) | 8653(2) | 6272(2) | 510(2) | 34(1) |
| F(7) | 9093(4) | 7440(4) | 419(4) | 56(2) |
| F(8) | 9789(4) | 5678(4) | 894(4) | 56(2) |
| F(9) | 8326(5) | 5894(5) | -507(3) | 69(3) |
| N(4) | 7713(5) | 5502(6) | 2801(4) | 41(3) |
| S(4) | 8144(2) | 4719(2) | 3511(2) | 44(1) |
| F(10) | 9305(5) | 4240(5) | 3795(4) | 75(3) |
| F(11) | 8373(6) | 5062(7) | 4514(4) | 114(4) |
| F(12) | 7623(7) | 3641(7) | 3512(6) | 174(5) |
| As(1) | 9341(1) | 2628(1) | 1340(1) | 30(1) |
| F(13) | 8783(5) | 3369(5) | 281(3) | 67(2) |
| F(14) | 8107(4) | 1901(5) | 1022(5) | 80(3) |
| F(15) | 9807(5) | 1573(5) | 813(4) | 80(3) |
| F(16) | 8872(5) | 3677(5) | 1845(4) | 80(3) |
| F(17) | 9899(5) | 1902(5) | 2388(4) | 84(3) |
| F(18) | 10570(4) | 3343(5) | 1626(4) | 82(3) |
| As(2) | 5487(1) | 6997(1) | 3674(1) | 39(1) |
| F(19) | 5040(5) | 6789(5) | 4567(4) | 71(3) |
| F(20) | 5583(5) | 8420(4) | 3905(4) | 69(3) |
| F(21) | 6846(5) | 6812(6) | 4482(4) | 82(3) |
| F(22) | 5942(6) | 7203(5) | 2796(4) | 96(4) |
| F(23) | 5430(6) | 5566(5) | 3469(4) | 94(4) |
| F(24) | 4147(5) | 7150(7) | 2878(5) | 125(4) |

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

von den NSF₃-Liganden umgeben, die N–Zn–N-Winkel liegen zwischen 101,4(3) und 123,4(3)°, die Zn–N-Abstände zwischen 196,4(5) und 200,5(8) pm. Der kürzeste nichtbindende Abstand zwischen Zn und einem Fluoratom der Hexafluorarsenate (F(22)) liegt bei 270,8 pm, der nächstlängere Abstand bei 369 pm. Wechselwirkungen lassen sich nur mit F(22) diskutieren. Die Annäherung an das Zentralatom auf die Tetraederfläche N(1) N(2) N(4) führt zu einer Winkelaufweitung und Verzerrung des Ligandentetraeders. Als Folge davon koordinieren in diesem homoleptischen Komplex vier unterschiedlich gebundene Liganden das zentrale Zn-Ion. In Tab. V sind die vier unterschiedlichen Zn–N- und NS-Bindungslängen, die

| | | | |
|-----------------|----------|-----------------|----------|
| Zn–N(1) | 197,5(6) | Zn–N(2) | 196,4(5) |
| Zn–N(3) | 200,5(8) | Zn–N(4) | 195,8(6) |
| N(1)–S(1) | 135,0(7) | S(1)–F(1) | 149,4(5) |
| S(1)–F(2) | 149,1(5) | S(1)–F(3) | 151,2(7) |
| N(2)–S(2) | 138,7(6) | S(2)–F(4) | 150,2(5) |
| S(2)–F(5) | 150,5(7) | S(2)–F(6) | 150,2(4) |
| N(3)–S(3) | 136,9(9) | S(3)–F(7) | 150,2(5) |
| S(3)–F(8) | 151,5(5) | S(3)–F(9) | 150,3(6) |
| N(4)–S(4) | 135,3(7) | S(4)–F(10) | 149,6(7) |
| S(4)–F(11) | 149,5(7) | S(4)–F(12) | 142,3(9) |
| As(1)–F(13) | 171,6(5) | As(1)–F(14) | 169,8(5) |
| As(1)–F(15) | 170,6(7) | As(1)–F(16) | 168,3(7) |
| As(1)–F(17) | 169,4(6) | As(1)–F(18) | 169,2(6) |
| As(2)–F(19) | 170,3(7) | As(2)–F(20) | 168,4(5) |
| As(2)–F(21) | 171,0(5) | As(2)–F(22) | 168,9(8) |
| As(2)–F(23) | 168,8(5) | As(2)–F(24) | 168,2(6) |
| N(1)–Zn–N(2) | 109,9(3) | N(1)–Zn–N(3) | 103,0(3) |
| N(2)–Zn–N(3) | 107,5(3) | N(1)–Zn–N(4) | 123,4(3) |
| N(2)–Zn–N(4) | 110,0(3) | N(3)–Zn–N(4) | 101,4(3) |
| Zn–N(1)–S(1) | 160,0(6) | N(1)–S(1)–F(1) | 122,0(3) |
| N(1)–S(1)–F(2) | 119,8(4) | Zn–N(2)–S(2) | 146,2(4) |
| N(1)–S(1)–F(3) | 120,6(4) | N(2)–S(2)–F(5) | 119,8(4) |
| Zn–N(3)–S(3) | 157,5(4) | N(2)–S(2)–F(6) | 118,7(4) |
| N(3)–S(3)–F(8) | 121,6(4) | N(3)–S(3)–F(7) | 121,9(4) |
| N(3)–S(3)–F(9) | 119,0(4) | Zn–N(4)–S(4) | 174,7(4) |
| N(4)–S(4)–F(10) | 121,6(5) | N(4)–S(4)–F(11) | 119,4(5) |
| | | N(4)–S(4)–F(12) | 123,3(4) |

Tab. IV. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für Verbindung **2b**.

| Ligand | Zn | NS | ZnNS | SF |
|--------|----------|----------|----------|----------------------|
| 1 | 197,5(6) | 135,0(7) | 160,0(6) | 149,1; 149,4; 151,2 |
| 2 | 196,4(5) | 138,7(6) | 146,2(4) | 150,5; 150,2; 150,2 |
| 3 | 200,5(8) | 136,9(9) | 157,5(4) | 151,5; 150,2; 150,3 |
| 4 | 195,8(6) | 135,3(7) | 174,7(4) | 149,5; 149,6; 142,9* |

* Die Bindungslänge erscheint verkürzt wegen der sehr hohen Thermalparameter des Fluoratoms.

Tab. V. Vergleiche der Zn–N; N–S- und SF-Bindungslängen [pm] sowie der ZnNS-Winkel [°] der vier unterschiedlichen NSF₃-Liganden in **2b**.

ZnNS-Winkel sowie die dazugehörigen SF-Bindungslängen aufgeführt. Der Zn–N–S-Winkel variiert im Bereich von 146,2(4) bis 174,7(4)°, also von stark gewinkelt bis nahezu linear.

Aus der Tab. V ist – im Rahmen der Fehlerbreite – ein eindeutiger Zusammenhang zwischen ZnNS-Winkel und NS-Bindungslänge abzulesen. Je linearer die Verknüpfung ist, um so kürzer ist der NS-Bindungsabstand; in abgeschwächter Form trifft dieses auch auf die SF-Bindungslänge zu. Ein eindeutiger Einfluß des Zn–N-Abstands auf die Bindungslängen der Liganden ist nicht feststellbar (die in Tab. II angegebenen Daten stammen aus Nujol bzw. Kel–F-Verreibungen, also aus Lösungsspektren; eine unterschiedliche Fixierung der Liganden wird nur im Festkörper vorliegen).

Die Abhängigkeit der NS-Bindungslänge bzw. -Bindungsstärke von der Geometrie der Zn–N–S-Verknüpfung steht im Einklang mit theoretischen Untersuchungen von Ahlrichs *et al.* [3, 4]. Für das NSF₃ liegen lediglich Rechnungen für die lineare Verknüpfung in HNSF₃⁺ und CH₃NSF₃⁺ [3] vor. Sie belegen die starke Verkürzung der SN-, aber auch der SF-Bindungen. Die Winkelabhängigkeit des Angriffs des Elektrophils ist nur am Beispiel des HNSF⁺ und CH₃NSF⁺ untersucht worden [4]. In beiden Fällen wird der kürzeste NS-Abstand für die lineare Form berechnet, thermodynamisch stabiler sind die gewinkelten Strukturen. Bei der linearen Form wird Elektronendichte von *s*- in *p*-Orbitale promoviert. Diese Promotionsenergie wiegt den Energiegewinn durch Verstärkung der NS-Bindung

aufgrund zusätzlicher π -Anteile wieder auf. Die Stabilität der linearen im Vergleich zu gewinkelten Strukturen ist von den Stickstoff-gebundenen Substituenten abhängig. Der Stabilitätsunterschied zwischen der linearen und der gewinkelten Form des CH_3NSF^+ ist geringer als bei HNSF^+ . Eine systematische Untersuchung des Einflusses von R und A in $\text{R}-\text{N}\equiv\text{SF}_2\text{A}^{(+)}$ auf die Geometrie der

RNS-Verknüpfung und der davon abhängigen NS-Bindungsstärke ist Gegenstand eingehender Untersuchungen in unserem Arbeitskreis.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] B. Buß, W. Clegg, G. Hartmann, P. G. Jones, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 61.
- [2] R. Mews, O. Glemser, *Angew. Chem.* **87**, 208 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. (Engl.)* **14**, 186 (1975).
- [3] C. Zirz, R. Ahlrichs, *Inorg. Chem.* **23**, 26 (1984).
- [4] C. Erhardt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys.* **108**, 417 (1986); **108**, 429 (1986).
- [5] R. Hoppenheit, W. Isenberg, R. Mews, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1116 (1982).
- [6] R. Mews, K. Keller, O. Glemser, *Inorg. Synth.* **24**, 12 (1986).
- [7] G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1234 (1982).
- [8] Siemens SHELXTL PLUS: Release for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, WI, USA (1989).
- [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informations mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57877, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.