

Die Kristallstruktur des β -Tetrakis(acetylacetonato)-cer(IV)

HEINZ TITZE

Institut für Anorganische Chemie und Institut für Kernchemie der Chalmersschen Technischen Hochschule und der Kgl. Universität Göteborg, S-402 20 Göteborg 5, Schweden

The crystal structure of β -tetrakis(acetylacetonato)cerium(IV) has been determined by X-ray methods. The unit cell is monoclinic (space group $C2/c$), with lattice parameters: $a=22.006 \text{ \AA}$, $b=8.378 \text{ \AA}$, $c=14.370 \text{ \AA}$, $\beta=115.78^\circ$ and $Z=4$. A total of 892 independent structure factors has been used for the analysis. The structure has been solved on the basis of three-dimensional Fourier syntheses. The refinement of the atomic positions and anisotropic temperature parameters by the least squares method has given a value of 0.093 for the R factor. The cerium atom is coordinated by 8 oxygen atoms in the form of an Archimedian antiprism. The cerium-oxygen distances are 2.32 \AA with the standard deviation $\pm 0.04 \text{ \AA}$.

Die Herstellung von Tetrakis(acetylacetonato)-cer(IV) wurde von Job und Goissedet¹ 1913 beschrieben. In den letzten zehn Jahren sind mehrere kristallographische Untersuchungen bekannt geworden, die Acetylacetonate vierwertiger Übergangsmetalle betreffen. In Tabelle 1 sind die bisher veröffent-

Tabelle 1.

Komplex	α -Modifikation	β -Modifikation
ZrA ₄	unbekannt	Strukturanalyse Silverton und Hoard ²
HfA ₄	unbekannt	Gitterkonstanten Silverton und Hoard ²
CeA ₄	Strukturanalyse Matkovic und Grdenic ³	unbekannt
ThA ₄	Gitterkonstanten Grdenic und Matkovic ⁴	Gitterkonstanten Grdenic und Matkovic ⁵
UA ₄	Gitterkonstanten Grdenic und Matkovic ⁵	unbekannt
PuA ₄	unbekannt	unbekannt

A = Acetylacetonat

lichten Arbeiten zusammengestellt. Es existieren zwei dimorphe Reihen dieser Komplexe, wobei es sich innerhalb jeder Reihe um isomorphe Phasen handelt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung und die dreidimensionale Röntgen-Kristallstrukturbestimmung der β -Modifikation von Tetrakis(acetylacetonato)-cer(IV) beschrieben.

EXPERIMENTELLES

Die Herstellung des Cerkomplexes erfolgte nach Job und Goissedet¹ durch Zusatz von Acetylaceton zu einer wässrigen Suspension von frischgefälltem Cer(III)hydroxid unter Luftzutritt. Zur Aufnahme des hierbei gebildeten Komplexes wurde Benzol als organische Phase zugesetzt. Durch intensive Durchmischung des gesamten Systemes mit Hilfe eines Magnetrührwerkes, ging die Bildung des Komplexes innerhalb einiger Stunden von statten und konnte durch die Farbvertiefung der organischen Phase nach rotbraun

Tabelle 2. Pulverdiffraktionsdaten von β -CeA₄ mit CuK α -Strahlung aufgenommen. $\lambda(\text{CuK}\alpha_1)=1,54050 \text{ \AA}$.

<i>H K L</i>	$10^6 \sin^2 \theta$ beob.	$10^6 \sin^2 \theta$ ber.	<i>F</i> _{ber.}	<i>I</i> _{beob.}
2 0 0	595	604	—	s st
1 1 0	997	996	—	s st
—1 1 1	1151	1149	—	st
—2 0 2	1217	1217	287	st
0 0 2	1418	1417	218	st
1 1 1	1557	1552	—	s
—1 1 2	2014	2011	188	st
3 1 0	2205	2205	175	m
—3 1 2	2413	2415	190	st
—1 1 3	3577	3581	220	st
—5 1 2	4022	4027	259	st
—6 0 2	4430	4441	375	st
—2 0 4	4657	4663	355	st
—3 1 4	5446	5459	198	st
0 0 4	5664	5669	221	m
—1 1 4	5859	5860	148	s
—6 0 4	6278	6278	151	s
—4 2 3	6573	6572	121	s
—7 1 2	6851	6848	207	s
—7 1 1	7203	7194	—	s
—8 0 2	7864	7867	267	s
—2 2 4	8054	8044	166	s
—4 2 4	8259	8247	129	s
8 0 0	9671	9670	143	s
—3 3 3	10347	10345	161	s
—2 2 5	10836	10831	143	s
—2 0 6	10953	10945	235	s
—3 1 6	11331	11338	167	s
—5 3 3	11555	11555	205	s
—3 3 4	12207	12221	132	s
9 1 0	13080	13084	190	s
—1 3 5	15605	15611	131	s

s st=sehr stark, st=stark, m=mittelstark, s=schwach

hin leicht verfolgt werden. Nach Abbruch der Reaktion und Trennung der organischen Phase von der wässrigen, wurde die erstere zwecks Abdunstung offen stehen gelassen. Über Nacht konnten auf diese Weise dunkelrotbraune, lange, abgeplattete Nadeln erhalten werden, deren Dichte zu $1,47 \text{ g/cm}^3$ bestimmt wurde.

Nach Auswahl passender Einkristalle wurden mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung Drehkristallaufnahmen und Weissenbergaufnahmen aller entdeckbarer Schichtlinien unter Verwendung der Mehrfachfilmtechnik durchgeführt. Der Durchmesser der Kristalle lag zwischen $0,055$ und $0,065$ mm. Die Reflexkoordinaten wurden auf Polarkoordinatenpapier übertragen und anschliessend indiziert. Durch visuelle Schätzung gegen einen Vergleichsmassstab, der mit Hilfe eines Kristalles hergestellt worden war, wurden die relativen Intensitäten der Reflexe ermittelt.

GITTERKONSTANTEN UND RAUMGRUPPE

Aus den erhaltenen Filmmaterial geht hervor, dass es sich um eine monokline Elementarzelle handelt. Die folgenden systematischen Bedingungen konnten für die vorhandenen Reflexe abgeleitet werden:

$$hkl: h+k=2n, h0l: l=2n \ (h=2n), 0k0: (k=2n).$$

Damit kann als mögliche Raumgruppe nur $C2/c$ angenommen werden.

Mit getrocknetem Kaliumchlorid als Eichsubstanz wurden Pulverphotogramme in einer Guinier-Kamera bei 21°C aufgenommen. Die Tabelle 2 enthält die Pulverdiffraktionsdaten. Mit preliminären Achsenlängen und vermessenen $\sin^2\theta$ -Werten vom Pulverdiffraktionsmuster, wurde eine Verfeinerung der Gitterkonstanten mit der Rechenanlage SAAB D21 unter Verwendung des Programmes von Lindquist und Wengelin⁶ durchgeführt. Folgende Gitterkonstanten wurden erhalten:

$$a=22,0064 \pm 0,0061 \text{ \AA}, \quad b=8,3777 \pm 0,0021 \text{ \AA}, \quad c=14,3706 \pm 0,0037 \text{ \AA}, \\ \beta=115,785 \pm 0,028^\circ, \quad V=2385,6 \text{ \AA}^3.$$

STRUKTURBESTIMMUNG UND VERFEINERUNG

Das der Strukturbestimmung zugrunde liegende Reflexmaterial umfasste die Schichten $h0l$ bis $h7l$ mit einer Gesamtzahl von 892 unabhängigen Reflexen. Die Lagen der vier Ceratome wurden in den Punktlagen $4e$ ($y=0,93$) der Raumgruppe $C2/c$ bestimmt. Zur Berechnung der Strukturformfaktoren wurden die Atomformfaktoren für Cer von Cromer und Waber⁷ benützt. Mit der Rechenanlage SAAB D21 unter der Verwendung der Programme von Abrahamsson und Mitarbeitern⁸⁻¹³ wurde eine dreidimensionale Fouriersynthese durchgeführt. Die Lagen der Ceratome erwiesen sich als richtig und ausserdem konnten sämtliche Sauerstoffatome und Kohlenstoffatome eingesetzt werden. Anschliessend wurde eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit isotropen Temperaturfaktoren vorgenommen. Durch eine Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde schliesslich ein Unzuverlässigkeitsindex $R = (\sum ||F_{\text{beob}}(hkl)| - |F_{\text{ber}}(hkl)||) / \sum |F_{\text{beob}}(hkl)| = 0,093$ erhalten. In Tabelle 3 sind die Atomlagen und thermischen Parameter mit den Standardabweichungen zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Atomlagen der β -Form des ZrA_4 ² in Klammern angegeben. Die Tabelle 4 enthält die beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren.

Tabelle 3. Atomlagen und thermische Parameter mit Standardabweichungen.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
Ce	—	0,9324 ± 0,0005 (0,9344)	—	3,24 ± 0,15
O1	0,0636 ± 0,0024 (0,0583)	0,7167 ± 0,0051 (0,7239)	0,2400 ± 0,0031 (0,2386)	5,43 ± 0,91
O2	0,1070 ± 0,0020 (0,1051)	0,0187 ± 0,0041 (0,0220)	0,2922 ± 0,0032 (0,2969)	4,62 ± 0,86
C1	0,1497 ± 0,0043 (0,1353)	0,4959 ± 0,0089 (0,5073)	0,2936 ± 0,0076 (0,2846)	8,66 ± 2,37
C2	0,1225 ± 0,0040 (0,1212)	0,6801 ± 0,0078 (0,6839)	0,2849 ± 0,0062 (0,2898)	5,02 ± 1,38
C3	0,1782 ± 0,0039 (0,1743)	0,7763 ± 0,0090 (0,7925)	0,3433 ± 0,0060 (0,3448)	6,33 ± 1,65
C4	0,1661 ± 0,0056 (0,1635)	0,9599 ± 0,0094 (0,9565)	0,3407 ± 0,0065 (0,3422)	6,53 ± 1,68
C5	0,2305 ± 0,0037 (0,2254)	0,0673 ± 0,0100 (0,0699)	0,4043 ± 0,0084 (0,3982)	8,33 ± 2,02
O3	0,0517 ± 0,0019 (0,0513)	0,8471 ± 0,0041 (0,8450)	0,4214 ± 0,0026 (0,4120)	4,13 ± 0,76
O4	0,0105 ± 0,0023 (0,0080)	0,1499 ± 0,0045 (0,1420)	0,3579 ± 0,0034 (0,3500)	5,14 ± 0,90
C6	0,1338 ± 0,0040 (0,1290)	0,8046 ± 0,0099 (0,7946)	0,5967 ± 0,0054 (0,5904)	7,32 ± 1,89
C7	0,0908 ± 0,0034 (0,0900)	0,9092 ± 0,0070 (0,9081)	0,5076 ± 0,0055 (0,5007)	5,09 ± 1,37
C8	0,0964 ± 0,0042 (0,0949)	0,0830 ± 0,0099 (0,0729)	0,5268 ± 0,0067 (0,5197)	6,38 ± 1,59
C9	0,0588 ± 0,0032 (0,0509)	0,1765 ± 0,0066 (0,1820)	0,4459 ± 0,0053 (0,4436)	4,59 ± 1,32
C10	0,0606 ± 0,0044 (0,0519)	0,3598 ± 0,0087 (0,3542)	0,4797 ± 0,0058 (0,4750)	7,00 ± 1,87

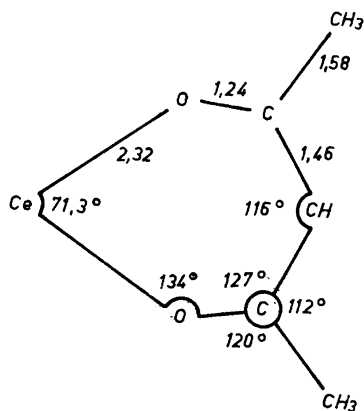


Abb. 1. Mittelwerte für die Atomabstände in Å und Winkel im Ligandring.

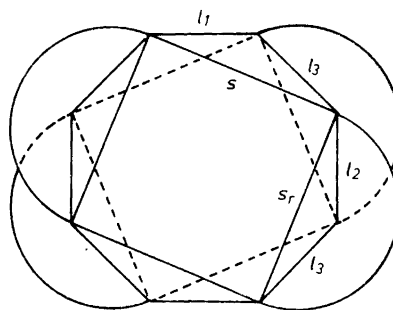
Abb. 2. Die antiprismatische Koordination der Sauerstoffatome (Halbkreise deuten die Lage der Ligandringe an. Bezeichnung der Kanten nach Silverton und Hoard²).

Tabelle 4. Fortsetzung.

H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc	H	K	L	Fobs	Fcalc
10	-6	-5	365	404	2	-6	-3	632	616	6	6	6	493	512	7	-7	-2	821	849
10	-6	-6	642	648	2	-6	-4	964	845	6	6	7	309	376	7	-7	-4	784	813
10	-6	-7	353	405	2	-6	-5	205	224	8	6	0	552	622	7	-7	-6	952	853
10	-6	-8	443	476	2	-6	-6	346	327	8	6	1	321	353	7	-7	-8	373	418
10	-6	-9	368	382	2	-6	-7	357	349	8	6	2	411	403	7	-7	-10	441	511
10	-6	-10	310	387	2	-6	-8	564	581	8	6	3	295	288	-7	-7	-2	861	796
10	-6	-11	258	236	2	-6	-9	94	284	8	6	4	511	462	5	5	-7	462	715
10	-6	-12	311	376	2	-6	-10	329	345	8	6	5	494	372	-7	-7	-6	885	775
8	-6	-1	701	547	2	-6	-12	329	313	8	6	6	449	509	5	5	-7	446	482
8	-6	-2	356	367	0	6	1	430	341	8	6	7	357	339	-7	-7	-10	473	370
8	-6	-3	655	579	0	6	2	688	621	10	6	0	781	757	-7	-7	-2	730	592
8	-6	-4	726	755	0	6	3	505	472	10	6	1	383	395	-7	-7	-4	675	618
8	-6	-5	619	683	0	6	4	890	814	10	6	2	360	338	-7	-7	-6	786	688
8	-6	-6	799	793	0	6	6	666	561	10	6	3	308	305	-7	-7	-8	486	476
8	-6	-7	343	361	0	6	7	314	323	10	6	4	702	669	-7	-7	-10	392	462
8	-6	-8	390	472	0	6	8	732	701	10	6	5	446	413	1	1	-7	693	625
8	-6	-9	384	429	0	6	9	404	421	10	6	6	401	516	1	1	-7	495	872
8	-6	-10	494	558	0	6	10	380	464	12	6	0	760	726	1	1	-7	645	427
8	-6	-11	364	305	0	6	11	267	276	12	6	1	329	347	1	1	-7	845	436
8	-6	-12	331	368	0	6	12	366	362	12	6	2	464	496	1	1	-7	355	389
6	-6	-1	712	687	2	6	0	537	493	12	6	3	507	573	1	1	-7	0	554
6	-6	-2	793	709	2	6	1	415	442	14	6	0	560	486	1	1	-7	2	595
6	-6	-3	656	639	2	6	2	994	1057	14	6	2	323	409	1	1	-7	4	814
6	-6	-4	1021	970	2	6	3	366	335	14	6	4	403	486	1	1	-7	6	562
6	-6	-5	591	610	2	6	4	943	868	16	6	2	441	414	1	1	-7	8	512
6	-6	-6	866	852	2	6	5	428	430	17	-7	-6	347	426	3	3	-7	0	491
6	-6	-7	450	377	2	6	6	1046	858	15	-7	-2	367	454	3	3	-7	2	871
6	-6	-8	845	504	2	6	7	441	505	15	-7	-4	326	410	7	7	-7	4	811
6	-6	-9	515	524	2	6	8	636	643	15	-7	-6	369	454	7	7	-7	6	577
6	-6	-10	494	525	2	6	10	352	421	15	-7	-8	269	323	7	7	-7	8	473
6	-6	-11	445	434	4	6	0	723	761	13	-7	-2	414	460	7	7	-7	0	711
4	-6	-1	432	435	4	6	1	805	874	13	-7	-4	432	494	7	7	-7	2	676
4	-6	-2	840	784	4	6	2	1156	1204	13	-7	-6	375	432	7	7	-7	4	734
4	-6	-3	649	566	4	6	3	549	506	13	-7	-8	371	450	5	5	-7	6	584
4	-6	-4	969	991	4	6	4	559	537	11	-7	-2	384	353	7	7	-7	0	655
4	-6	-5	440	474	4	6	5	481	446	11	-7	-4	616	568	7	7	-7	2	761
4	-6	-6	600	642	4	6	6	771	782	11	-7	-6	522	510	7	7	-7	4	553
4	-6	-7	538	526	4	6	7	368	407	11	-7	-8	482	513	7	7	-7	6	397
4	-6	-8	423	491	6	6	0	648	573	9	-7	-2	635	505	9	9	-7	0	619
4	-6	-9	328	431	6	6	1	924	862	9	-7	-4	705	693	9	9	-7	2	549
4	-6	-11	257	290	6	6	2	783	763	9	-7	-6	367	417	9	9	-7	4	412
2	-6	-1	440	511	6	6	3	273	267	9	-7	-8	434	460	11	11	-7	0	576
2	-6	-2	643	651	6	6	4	368	387	9	-7	-10	324	362	11	11	-7	2	413

DISKUSSION DER STRUKTUR

Die Anordnung der acht Sauerstoffatome um das Ceratom entspricht einem quadratischen Antiprisma. Je zwei gegenüberliegende Seiten der beiden Quadrate werden von Ligandringen umspannt (siehe Abb. 2).

Vor einer eingehenden Diskussion der Koordination um das Zentralatom sollen jedoch zunächst die gefundenen Abstände und Winkel in den Ligandringen behandelt werden. In Tabelle 5 sind unter A die Mittelwerte für die Atomabstände und Winkel mit den Standardabweichungen gegeben. Abb. 1 zeigt einen Ligandring. Da die Standardabweichungen für alle Bindungstypen mindestens gleich gross oder grösser waren als die erhaltenen Differenzen der Atomabstände, werden nur Mittelwerte angeführt. Das Gleiche gilt auch für die Winkel. Die Werte für die Abstände O—C, C—CH und C—CH₃ im Ligandring zeigen weitgehende Übereinstimmung mit denjenigen, die von Matkovic und Grdenic³ für die α -Phase von CeA₄ und von Silverton und Hoard² für die β -Phase von ZrA₄ gefunden wurden. Wie zu erwarten war ist der Abstand Ce—O grösser als der von Zr—O. Daraus ergibt sich aber auch, dass der Winkel für O—Ce—O im Ligandring geringer sein muss als der für O—Zr—O, da die Spreizung der beiden Sauerstoffatome durch die drei Kohlenstoffatome begrenzt wird (der Winkel für O—Zr—O=75° der für O—Ce—O=71,3°).

Tabelle 5. Abstände in Å und Winkel mit Standardabweichungen.

A. Mittelwerte für den Ligandring.			
Ce—O	2,32 ± 0,04	O—Ce—O	71,3 ± 1,4°
O—O	2,71 ± 0,05	Ce—O—C	134,0 ± 4,1°
O—C	1,24 ± 0,09	O—C—CH	127,0 ± 6,5°
C—CH	1,46 ± 0,10	C—CH—C	116,2 ± 6,9°
C—CH ₃	1,58 ± 0,11	O—C—CH ₃	120,3 ± 5,9°
		CH—C—CH ₃	112,6 ± 6,6°

B. Abstände im Antiprisma.		
	für CeA ₄	für ZrA ₄ ^a
<i>s_r</i>	2,71 ± 0,05	2,674
<i>s</i>	2,92 ± 0,06	2,590
<i>l₁</i>	2,93 ± 0,05	2,689
<i>l₂</i>	2,99 ± 0,05	2,812
<i>l₃</i>	2,79 ± 0,06	2,722

^a nach Silverton und Hoard.²

Wie schon eingangs erwähnt, liegen die Sauerstoffatome um das Ceratom in den acht Ecken eines quadratischen Antiprismas. Je vier von den acht Sauerstoffatomen, die die beiden „Quadrate“ ergeben, zeigen keine eindeutige Abweichung von einer durch sie gelegten Ebene. Auf Grund des grösseren Abstandes Zentralatom — Sauerstoff gegenüber dem β -ZrA₄ ist eine Vergrößerung der Abmessungen des Antiprismas eingetreten. Wie man aus Tabelle 5 unter B entnehmen kann, sind mit Ausnahme von *s_r*, die Kantenlängen bis zu etwa 0,3 Å angewachsen. Die mit *s*, bezeichneten Kanten des Antiprismas haben praktisch die gleichen Abmessungen wie für β -ZrA₄. Es sind dies die von den Liganden umspannten Kanten, deren Erweiterung durch den Ligandring selbst verhindert wird. Die Vergrößerung des Antiprismas hat zur Folge, dass der Raumbedarf der Moleküle im Kristall ebenfalls wächst und daher schliesslich im Ansteigen des Elementarzellenvolumens seinen Niederschlag finden sollte. Die Gegenüberstellung der Elementarzellenvolumina zeigt, dass eine Vergrößerung tatsächlich vorliegt: $V_{\text{ZrA}_4} = 2293 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{CeA}_4} = 2385 \text{ \AA}^3$.

Im β -ZrA₄ wurde nach Silverton und Hoard² der Ligandring um eine gedachte Verbindungslinie zwischen den beiden Sauerstoffatomen um 22,6° aus der Ebene O—Zr—O herausgeknickt. In der vorliegenden Struktur wurde für den einen Ligandring eine Abwinkelung von 53° und für den anderen eine solche von 17° gefunden. Der stärker abgewinkelte Ligand dürfte beträchtlichen Beanspruchungen ausgesetzt sein, da die Abweichungen für die einzelnen Atome von einer durch sie gelegten Ebene grösser sind, als die für den schwächer abgewinkelten Liganden. In Tabelle 6 sind die entsprechenden Werte einander gegenübergestellt.

Tabelle 6. Abweichungen in Å von einer durchgelegten Ebene.

Ligand 1 (Abwinkelung 52,9°)		Ligand 2 (Abwinkelung 17,3°)	
O1	0,032	O3	0,047
O2	0,047	O4	0,043
C2	0,138	C7	0,044
C3	0,050	C8	0,002
C4	0,114	C9	0,043

Die Koordination der Sauerstoffatome um das Ceratom würden für ein Molekül mit ebenen Liganden einen erheblichen Raumbedarf nach sich ziehen. Bei der Packung der Moleküle in der Elementarzelle kommen die Liganden verschiedener Moleküle einander nahe, wobei eine Abstossung eintritt. Die Abwinkelung der Liganden ermöglicht eine stärkere Verzahnung der Moleküle ineinander und resultiert ausserdem in recht gleich grossen Abständen für die Liganden voneinander. In Abb. 3 ist die Packung der Moleküle in einer halben Elementarzelle gegeben.

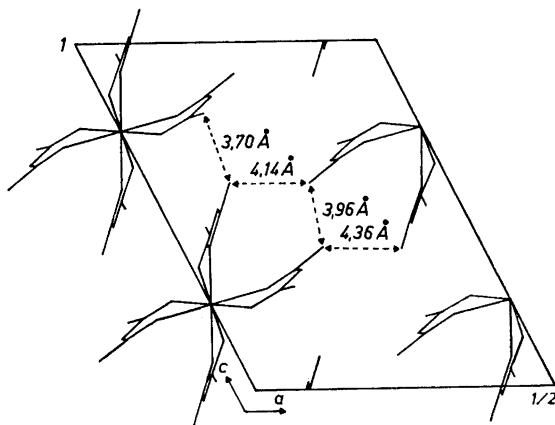


Abb. 3. Anordnung der CeA_4 -Moleküle in der Elementarzelle durch eine Projektion veranschaulicht.

Im Zuge der Herstellung von β - CeA_4 gelang es auch den entsprechenden Urankomplex zu synthetisieren. Es wurden folgende vorläufige Gitterkonstanten erhalten: $a=22,0$ Å, $b=8,4$ Å, $c=14,4$ Å und $\beta=116^\circ$. Die vollständige Kristallstrukturbestimmung wird demnächst veröffentlicht werden.

Der Verfasser dankt dem *Schwedischen Naturwissenschaftlichen Forschungsrat* für die Bereitstellung von finanziellen Mitteln. Dem Vorstand des Institutes für Anorganische Chemie, Prof. Georg Lundgren und dem Vorstand des Institutes für Kernchemie der Chalmersschen Technischen Hochschule, Prof. Jan Rydberg sei an dieser Stelle für ihr grosses Interesse an der Arbeit und für wertvolle Kritik herzlich gedankt.

LITERATUR

1. Job, A. und Goissedet, P. *Compt. Rend.* **50** (1913) 157.
2. Silverton, J. V. und Hoard, J. L. *Inorg. Chem.* **2** (1963) 243.
3. Matkovic, B. und Grdenic, D. *Acta Cryst.* **16** (1963) 456.
4. Grdenic, D. und Matkovic, B. *Nature* **182** (1958) 465.
5. Grdenic, D. und Matkovic, B. *Acta Cryst.* **12** (1959) 817.
6. Lindquist, O. und Wengelin, F. *Arkiv Kemi* **28** (1967) 179.
7. Cromer, D. T. und Waber, J. T. *Acta Cryst.* **18** (1965) 104.
8. Abrahamsson, S., Aleby, S., Larsson, K., Selin, K. und Westerdahl, A. *Acta Chem. Scand.* **19** (1965) 758.
9. Abrahamsson, S. und Larsson, K. *Arkiv Kemi* **24** (1965) 383.
10. Abrahamsson, S. *Arkiv Kemi* **24** (1965) 389.
11. Aleby, S. *Arkiv Kemi* **24** (1965) 395.
12. Larsson, K. *Arkiv Kemi* **23** (1964) 17.
13. Abrahamsson, S., Nilsson, B. und Selin, K. *Arkiv Kemi* **24** (1965) 407.

Eingegangen am 20. Juni 1968.