

- [13] Kristallstrukturdaten von **1** [14b]: Triklin, $P\bar{1}$, $a = 12.48110(10)$, $b = 13.9567(2)$, $c = 21.8689(2)$ Å, $\alpha = 97.3211(10)^\circ$, $\beta = 98.4310(2)^\circ$, $\gamma = 114.1520(1)^\circ$, $Z = 2$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.182\text{ g cm}^{-3}$; 9610 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und 927 Parameter, $R = 0.0617$.
- [14] a) Kristallstrukturdaten von **2**: Monoklin, $C2/c$, $a = 22.4213(5)$, $b = 15.3560(3)$, $c = 22.0391(5)$ Å, $\beta = 106.792(1)^\circ$, $Z = 4$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.067\text{ g cm}^{-3}$; 5195 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und 479 Parameter, $R = 0.0625$. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-406454 (1) und CSD-406455 (2) angefordert werden.
- [15] I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 1957.
- [16] W. A. Gale in *Boron, Metallo-Boron Compounds, and Boranes* (Hrsg.: M. Adams), Wiley, New York, **1964**, S. 1.

6₁-Helices aus Tetraederbändern ${}^1[\text{BP}_2\text{O}_8^{3-}]$: isotype Borophosphate $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und ihre Dehydratisierung zu mikroporösen Phasen $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})[\text{BP}_2\text{O}_8]^{}$**

Rüdiger Kniep,* Horst Günter Will, Insan Boy und Caroline Röhr

Professor Hans-Georg von Schnering gewidmet

Auf der Suche nach neuen Verbindungen mit mikroporösen Strukturverbänden beschäftigen wir uns mit Borophosphaten.^[1] Die bisher bekannten Verbindungen enthalten in der Mehrzahl Anionenteilstrukturen, in denen Phosphor und Bor tetraedrisch von Sauerstoff umgeben sind,^[1, 2] es liegen jedoch bereits einige Beispiele vor, in denen Bor auch trigonal-planar koordiniert ist.^[3] Die maximale Ausdehnung der Anionenteilstrukturen ist in erster Linie auf unendliche Kettenverbände mit Überbrückungen oder Verzweigungen beschränkt. In einer neueren Arbeit^[9] wird das Borophosphat $\text{CoB}_2\text{P}_3\text{O}_{12}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2$ als offene Gerüststruktur beschrieben, die aus über gemeinsame Ecken verknüpften BO_4 - und PO_4 -Tetraedern sowie CoO_6 -Oktaedern gebildet wird. Die dort angesprochene Analogie zu den Gerüststrukturen der AlPOs ist in dem Sinne zu relativieren, daß die Verknüpfung der BO_4 - und PO_4 -Tetraeder im Co-Borophosphat lediglich zu einem Schichtverband führt. Immerhin ist damit erstmalig eine Borophosphat-Anionenteilstruktur mit zweidimensional-unendlicher Ausdehnung gefunden worden. Ein weiteres Borophosphat ($\text{Co}_5\text{BP}_3\text{O}_{14}^{(10)}$) enthält planare BO_3 -Gruppen,^[3] die mit PO_4 -Tetraedern unter Bildung dimerer Einheiten $[\text{BPO}_6]^{4-}$ verknüpft sind.

Die neue Gruppe der isotypen Titelverbindungen (Tabelle 1) enthält wiederum eine eindimensional-unendlich verknüpfte Anionenteilstruktur. Durch Kondensation von PO_4 - und BO_4 -Tetraedern über gemeinsame Ecken werden hier allerdings *Tetraederbänder* ${}^1[\text{BP}_2\text{O}_8^{3-}]$ gebildet, die sich um 6₁-Schraubenachsen zu Helices anordnen (Abb. 1). Die Spiralbänder sind aus Tetraeder-Viererringen aufgebaut, in denen BO_4 - und PO_4 -Gruppen alternieren. Jedes BO_4 -Tetraeder gehört zugleich dem entlang des Bandes benachbarten Tetraeder-Viererring an,

Tabelle 1. Verfeinerte Gitterkonstanten der isotypen Verbindungen $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hexagonal, Raumgruppe $P6_322$) (Standardabweichungen). Die Darstellung einer isotypen Cu^{I} -Verbindung ist uns bisher nicht gelungen. Im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ wird die intermediäre Phase $\text{Na}_4\text{Cu}_3[\text{B}_2\text{P}_4\text{O}_{17}\text{H}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [6] gebildet.

M^{I}	M^{II}	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Na	a [pm]	942.8(5)[a]	958.9(5)[a]	949.9(1)[b]	945.5(1)[b]	937.1(1)[b]	945.6(2)[b]
	c [pm]	1582.0(8)	1593.9(9)	1593.1(2)	1584.7(1)	1583.1(1)	1582.8(5)
K	a [pm]	946.3(1)[b]	963.9(1)[b]	951.0(1)[b]	948.3(1)[b]	939.2(1)[b]	
	c [pm]	1581.5(1)	1593.1(2)	1595.2(4)	1582.7(2)	1584.2(2)	

[a] Einkristalldaten [4]. [b] Röntgenpulverdaten [5].

so daß alle Ecken der BO_4 -Gruppen an Brückenfunktionen zu PO_4 -Tetraedern beteiligt sind. Mit je zwei terminalen Sauerstoffatomen besetzen die Phosphatgruppen die Ränder der Bänder. Bindungslängen und -winkel innerhalb der Tetraederhelices entsprechen bekannten Werten in Borophosphaten.^[7]

Das helicale Strukturelement (Abb. 1) ist bemerkenswert, da Raumgruppen mit 6₁-Schraubenachsen nur sehr selten auftreten und bei Tetraederstrukturen bisher noch nicht beobachtet wurden. Faszinierend ist auch die weitere Organisation der Kristallstruktur. Die freie Windung der Borophosphat-Helix wird von Alkalimetall-Ionen besetzt, die mit unregelmäßiger Anordnung von sechs Sauerstoffatomen benachbarter Phosphatgruppen entlang der Tetraederhelix fixiert werden.^[7] Es resultiert eine Doppelhelix ${}^1\{(\text{M}^{\text{I}}[\text{BP}_2\text{O}_8]^{2-})^2\}$, deren zentraler Kanal mit einer Helix aus Wassermolekülen gefüllt ist: ${}^1\{(\text{M}^{\text{I}}[\text{BP}_2\text{O}_8](\text{H}_2\text{O})^{2-})\}$. Die Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrücken untereinander entlang der Spirale ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 292 pm, $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 156°) sowie zu je zwei O-Atomen von Borat-Tetraedern an der Innenwand der Doppelhelix ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_{\text{B}}$ 292 pm, $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}-\text{O}_{\text{B}}$ 88°).

Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur mit Blick entlang der hexagonalen c -Achse ist in Abbildung 2 gezeigt. Von den Eckpunkten der Zelle (6₁-Schraubenachsen) ausgehend, entwickelt sich die Struktur radialschäl. Zahlenwerte für die NaMn-Verbindung: Zentrale $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ -Helix (Durchmesser 244 pm), B-Helix (Durchmesser 500 pm), M^{I} -Helix (Durchmesser 644 pm; \sim P-Helix), umgeben oder „gefolgt“ von „interaktiven“ Schalen (Koordinationswasser und M^{II} -Zentren von Koordinationsoktaedern), die die Verknüpfung der mit Wasser gefüllten Doppelhelices ${}^1\{(\text{M}^{\text{I}}[\text{BP}_2\text{O}_8](\text{H}_2\text{O})^{2-})\}$ bewirken. In Abbildung 3 ist das Verknüpfungsprinzip dargestellt: Bildung von Koordinationsoktaedern $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_{\text{p}})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ aus je zwei O_{p} -Funktionen benachbarter Borophosphat-Helices und zwei (*cis*-ständigen) H_2O -Liganden. Die Anordnung der *cis*-ständigen H_2O -Mole-

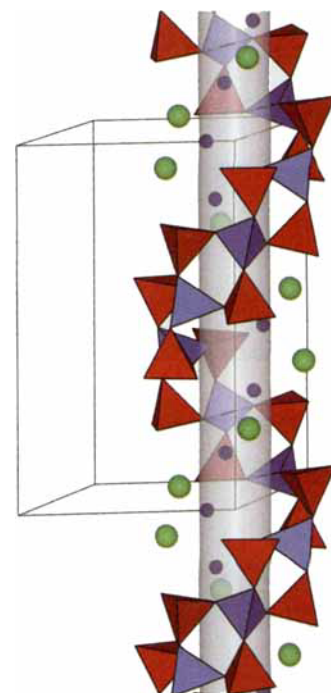


Abb. 1. Tetraederhelices ${}^1[\text{BP}_2\text{O}_8^{3-}]$ in der Kristallstruktur der isotypen Verbindungen $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (BO_4 -Tetraeder: blau; PO_4 -Tetraeder: rot). M^{I} -Ionen (grüne Kugeln) vervollständigen eine Doppelhelix. Der zentrale Kanal der Doppelhelix ist mit einer H_2O -Spirale (blaue Kugeln) gefüllt.

[*] Prof. Dr. R. Kniep, Dipl.-Ing. H. G. Will, Dipl.-Ing. I. Boy, Dr. C. Röhr
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/166029

[**] Diese Arbeit wurde von der Pinguin-Stiftung (Düsseldorf) gefördert (M^{I} = Na, K; M^{II} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn).

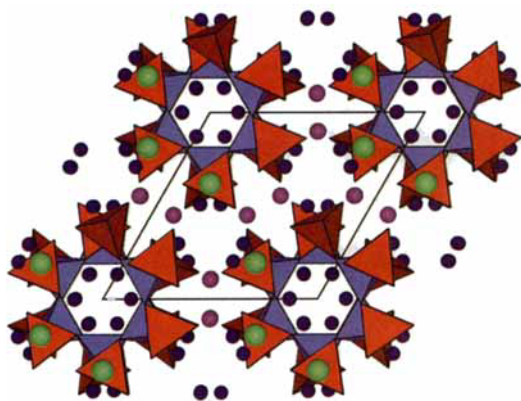


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur der isotypen Verbindungen $M^I M^{II} (H_2O)_2 [BP_2 O_8] \cdot H_2 O$ (BO_4 -Tetraeder: blau; PO_4 -Tetraeder: rot; M^I : grüne Kugeln; H_2O : blaue Kugeln; M^{II} : violette Kugeln). Blickrichtung entlang der hexagonalen c -Achse.

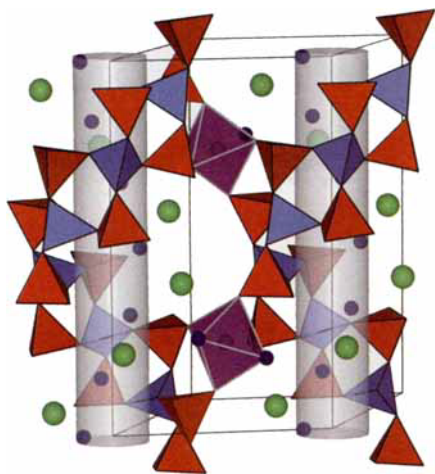


Abb. 3. Verknüpfung der Borophosphathelices in der Kristallstruktur der isotypen Verbindungen $M^I M^{II} (H_2O)_2 [BP_2 O_8] \cdot H_2 O$ durch Koordinationsoktaeder $M^{II} (O_p)_4 (H_2O)_2$ (BO_4 -Tetraeder: blau; PO_4 -Tetraeder: rot; M^I : grüne Kugeln; H_2O : blaue Kugeln; M^{II} -Koordinationsoktaeder: violett).

küle an den M^{II} -Zentren führt zu weiteren, nur von H_2O gebildeten Kanälen, die ebenfalls parallel zur hexagonalen c -Achse verlaufen (Abb. 2).

Die Synthese der Titelverbindungen $M^I M^{II} (H_2O)_2 [BP_2 O_8] \cdot H_2 O$ (Tabelle 1) gelingt unter milden hydrothermalen Bedingungen (ca. 150 °C, Füllungsgrad 25–30 %) in HCl-sauren wässrigen Medien aus Mischungen von Hydrogenphosphaten, Boraten und zum Teil auch Chloriden innerhalb von ca. zwei Wochen.^[8] Einkristalle (hexagonale Bipyramiden) wachsen unter diesen Bedingungen bis zu einer Größe von 0.5 mm.

Die thermische Entwässerung der neuen Borophosphate (Netzsch TG/DTA, Heizgeschwindigkeit 1 K min⁻¹, offenes System, Luft) verläuft zweistufig. In der ersten Stufe werden zwei Mol H_2O pro Formeleinheit freigesetzt (Temperaturbereiche z. B. NaMn → 80–238 °C, NaFe → 80–210 °C, NaZn → 80–160 °C). Temperaturabhängige Röntgenpulveruntersuchungen (Kapillartechnik) zeigen bis zum Ende dieser ersten Stufe ein qualitativ kaum verändertes Beugungsdiagramm (z. B. NaMn), auch die Morphologie der Kristalle bleibt erhalten. Die Rehydratisierung der ersten Entwässerungsstufe bei Raumtemperatur verläuft quantitativ (+2 H_2O), das Röntgenpulverdiagramm des Hydratisierungsprodukts ist identisch mit dem

der Ausgangsverbindung, und der erneute thermische Abbau (– 2 H_2O) zeigt keine Unterschiede zum Verlauf der „ersten“ thermischen Entwässerung (z. B. NaZn). Diese experimentellen Befunde sind mit folgender Beschreibung und Interpretation konsistent, wenn auch weitere Untersuchungen (z. B. an Einkristallen) hierzu folgen müssen: Die erste Stufe der Dehydratisierung (– 2 H_2O) der Verbindungen $M^I M^{II} (H_2O)_2 [BP_2 O_8] \cdot H_2 O$ zu $M^I M^{II} (H_2O) [BP_2 O_8]$ verläuft reversibel im Sinne einer topochemischen Reaktion unter Erhaltung der Kristallmorphologie; dabei werden in einem kollektiven Prozeß das Kristallwasser (Spiralstruktur innerhalb der Kanäle der M^I -Borophosphat-Doppelhelices) sowie 1 Mol Koordinationswasser (an den M^{II} -Zentren) freigesetzt. Die M^{II} -Zentren sind danach nur noch fünffach koordiniert. Die kristallinen Dehydratisierungsprodukte $M^I M^{II} (H_2O) [BP_2 O_8]$ sind als mikroporöse Borophosphate mit Kanalstruktur („leere“ Röhren, gebildet von den M^I -Borophosphat-Doppelhelices) zu beschreiben. Die thermische Stabilität der mikroporösen Phasen variiert zwischen 180 °C (NaZn) und 305 °C (NaMn). Oberhalb dieser Temperaturen führt die Abspaltung des letzten Mols Koordinationswassers (zweite Stufe der Dehydratisierung) zur Bildung von röntgenamorphem Produkten.^[11]

Eingegangen am 4. November 1996,
ergänzte Fassung am 3. Februar 1997 [Z 9728]

Stichworte: Bor · Festkörperstrukturen · Helicale Strukturen · Phosphor · Topochemie

- [1] R. Kniep, G. Gözel, B. Eisenmann, C. Röhr, M. Asbrand, M. Kizilyalli, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 749.
- [2] $Mg_3(H_2O)_6[B_2(OH)_4[PO_4]_2]$: P. K. S. Gupta, G. H. Swihart, R. Dimitrijevic, M. B. Hossain, *Amer. Mineral.* **1991**, 76, 1400. $Mn_3(OH)_2[B(OH)_4][PO_4]$: P. B. Moore, S. Ghose, *ibid.* **1971**, 56, 1527. $Pb_3[BP_3O_{12}]$: C. H. Park, K. Blumh, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50, 1617. $Na_3[B_2P_3O_{13}]$: C. Hauf, T. Friedrich, R. Kniep, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 446.
- [3] $K_3[B_3PO_{10}(OH)_3]$: C. Hauf, R. Kniep, *Z. Kristallogr.* **1996**, 211, 707. $(NH_4)_2[B_3PO_7(OH)_2]$; *ibid.* **1996**, 211, 705. $Li[B_3PO_6(OH)_3]$; *ibid.*, im Druck.
- [4] a) Kristallstrukturdaten für $NaMn(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot H_2O$ bei $T = 275$ K: hexagonal, Raumgruppe $P6_3/22$ (Nr. 178), $a = 958.9(5)$, $c = 1593.9$ pm, $V = 1269(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.57 \text{ g cm}^{-3}$; Diffraktometer: Philips PW1100 ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator); $\mu(Mo_{K\alpha}) = 2.042 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$; 2463 gemessene Reflexe, 755 unabhängige Reflexe; Lorentz- und Polarisationskorrektur; Strukturlösung mit Direkten Methoden; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (alle Atome anisotrop) mit SHELXL-94 [4d]; 75 freie Parameter, GOF = 1.09, R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $R1 = 0.080$, $wR2 = 0.141$; Flack- x -Parameter: $-0.01(0.1)$; Restelektronendichte: $0.53/-0.64 \text{ e}^- \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$. b) Kristallstrukturdaten für $NaMg(H_2O)_2[BP_2O_8] \cdot H_2O$ bei $T = 275$ K: hexagonal, Raumgruppe $P6_3/22$ (Nr. 178), $a = 942.8(5)$, $c = 1582.0(8)$ pm, $V = 1218(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.42 \text{ g cm}^{-3}$, Diffraktometer: Philips PW1100 ($Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator); $\mu(Mo_{K\alpha}) = 0.72 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 47^\circ$; 744 gemessene Reflexe; 604 unabhängige Reflexe; Lorentz- und Polarisationskorrektur, Strukturlösung mit Direkten Methoden [4c]; Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Na-, Mg- und P-Atome anisotrop, O isotrop) mit SHELXL-93 [4d]; 44 freie Parameter; GOF = 0.96, R -Werte ($I \geq 2\sigma(I)$): $R1 = 0.089$, $wR2 = 0.175$; Flack- x -Parameter: $0.17(1.18)$ (damit ist hier keine Aussage über die absolute Struktur möglich); Restelektronendichte: $0.54/-0.55 \text{ e}^- \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$. Aufgrund der vergleichsweise hohen R -Faktoren, die auch bei Anwendung empirischer Absorptionskorrekturen nicht signifikant gesenkt werden konnten, sowie der deutlich anisotropen O(6) (in NaMn) bzw. nur isotrop möglichen Verfeinerung der O-Atompositionen (in NaMg) mußte auf die Bestimmung der Wasserstofflageparameter verzichtet werden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-406228 und -406229 angefordert werden. c) G. Sheldrick, Programm SHELXS-86, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467. d) G. Sheldrick, Programm SHELXL-93, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**.
- [5] E. R. Hovestreydt, *J. Appl. Crystallogr.* **1983**, 16, 651. Gitterkonstanten aus den d -Werten der Intensitätsmaxima von 70–96 Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert: Steo Programmsystem, Visual X-Pow, Stoe, Darmstadt, Oktober 1993.

- [6] I. Boy, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, in Vorbereitung.
- [7] Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in der Kristallstruktur von $\text{NaMn}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$. B-O 146–149 pm, O-B-O 101–113°; P-O 148–157 pm, O-P-O 105–115°; Mn-O_p 213–215 pm, Mn-O_{H₂O} 231 pm, O_{H₂O}-Mn-O_{H₂O} 88°; Na-O 239–265 pm.
- [8] Hydrothermalsynthese der Borophosphate $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}_2\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$: Abgeschmolzene Glasampullen (Vol. 10–12 mL); Füllungsgrad 25–30%, $T = 150^\circ\text{C}$ (Mg, Mn, Ni, Co), 120°C (Fe); 2 Wochen. $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}$ (farblos), Mn (schwach rosa), Ni (gelbgrün): 1 mmol $\text{M}^{\text{II}}\text{HPO}_4$, 2 mmol $(\text{M}^{\text{I}})_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0.85 mL HCl (18proz.), 1 mL H_2O . $\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}$ (hellgrau-violett): 2 mmol $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1 mmol $(\text{M}^{\text{I}})_2\text{B}_4\text{O}_7$, 7 mmol $(\text{M}^{\text{I}})_2\text{HPO}_4$, 0.85 mL HCl (18proz.), 0.7 mL H_2O . $\text{M}^{\text{II}} = \text{Co}$ (violett): 1 mmol CoCl_2 , 1.85 mmol $(\text{M}^{\text{I}})_2\text{B}_4\text{O}_7$, 6 mmol $(\text{M}^{\text{I}})_2\text{HPO}_4$, 0.8 mL HCl (18proz.), 1 mL H_2O . Feste Reaktionsprodukte nach

Waschen mit heißem Wasser: ca. 50% (bezogen auf die Einwaage an festen Edukten). NaZn (farblos): Edukte (ZnCl_2 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2HPO_4 ; Molverhältnis 2:1:7; insges. 7.3 g) + 20 mL H_2O + 8 mL HCl (18proz.). Bei 100°C auf 10 mL eindampfen. Das Gel im Teflonautoklaven (Vol. 20 mL; Füllungsgrad 50%) bei 120°C 2 Wochen behandeln. Einphasiges Reaktionsprodukt nach Waschen mit heißem Wasser.

- [9] S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2630.
- [10] R. P. Bontchev, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6910.
- [11] Anmerkung bei der Korrektur (24. März 1997): Mit der Darstellung und Kristallstrukturbestimmung von $\text{Cs}[\text{B}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})]$ ist nun auch die erste dreidimensional verknüpfte Borophosphat-Anionenteilstruktur bekannt: C. Hauf, R. Kniep, unveröffentlicht.

Berichtigung

In der Zuschrift „Außergewöhnliche Schichtstruktur bei Fulleriden: Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines kaliumhaltigen Salzes mit C_{60}^{2-} -Ionen“ von T. F. Fässler, A. Spiekermann, M. E. Spahr und R. Nesper (*Angew. Chem.* **1997**, *109*, 502–504) wurden die *a*- und *c*-Vektoren in Abbildung 1a versehentlich mit falschem Vorzeichen abgedruckt. Die Abbildungen 1a und b sind durch die rechts gezeigten zu ersetzen.

