

Stabile Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen, 1<sup>1)</sup>

## Synthese und Struktur des Tetrakis(diphenylseleno)-diquecksilber(I)-diperchlorats, Synthese von Bis(diphenylseleno)-diquecksilber(I)-dinitrat

Klaus Brodersen\*, Günter Liehr und Michael Rosenthal

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 22. Dezember 1976

Durch Umsetzung methanolischer Lösungen von Quecksilber(I)-nitrat bzw. -perchlorat mit Lösungen von Diphenylselenid in Methanol wurden die neuen Verbindungen **1** und **2** dargestellt. Nach röntgenographischen Untersuchungen liegen in **1** die Gruppen  $[(C_6H_5)_2Se]_2Hg-Hg-[Se(C_6H_5)_2]_2$  neben über ein O-Atom koordinierten  $ClO_4^-$ -Anionen vor. Die Verbindung **2** enthält nur 2 mol Diphenylselenid auf 1 mol  $Hg_2(NO_3)_2$ .

Stable Mercury(I)-Selenium Compounds, 1<sup>1)</sup>

### Synthesis and Structure of Tetrakis(diphenylseleno)dimercury(I) Diperchlorate, Synthesis of Bis(diphenylseleno)dimercury(I) Dinitrate

The new compounds **1** and **2** have been prepared by the reaction of diphenyl selenide with mercury(I) nitrate or perchlorate in methanolic solution. As shown by an X-ray analysis the structure of compound **1** contains the groups  $[(C_6H_5)_2Se]_2Hg-Hg-[Se(C_6H_5)_2]_2$  and O-coordinated  $ClO_4^-$ -anions. Compound **2** contains only 2 mol of diphenyl selenide for 1 mol of  $Hg_2(NO_3)_2$ .

Zwischen Quecksilber-Verbindungen und Lewis-Basen gibt es grundsätzlich vier Reaktionsmöglichkeiten:

1. Quecksilber(I)- und Quecksilber(II)-Verbindungen bilden stabile Additionsverbindungen<sup>2,3)</sup>, z. B. mit Anilin als Liganden.
2. Es werden mit beiden Oxidationsstufen des Quecksilbers keine Addukte gebildet<sup>4)</sup>.
3. Während mit Quecksilber(II)-Verbindungen Addukte<sup>5)</sup> gebildet werden, tritt bei Umsetzungen mit Quecksilber(I)-Verbindungen Disproportionierung ein<sup>5)</sup>, z. B.  $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg + HgNH_2Cl + NH_4Cl$ .
4. Quecksilber(II)-Salze bilden keine Additionsverbindungen<sup>6,7)</sup>, dagegen lassen sich stabile Quecksilber(I)-Elektronenpaardonator-Addukte gewinnen<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> K. Brodersen, Vortrag am 22. 11. 1976 in Regensburg, GDCh-Ortsverband.

<sup>2)</sup> J. Limmer, N. Hacke und K. Brodersen, Chem. Ber. 106, 2185 (1973).

<sup>3)</sup> T. H. Wirth und N. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 86, 4314 (1964).

<sup>4)</sup> W. Rölz, Dissertation, Univ. Erlangen 1977.

<sup>5)</sup> D. Breitinger und K. Brodersen, Angew. Chem. 82, 379 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 357 (1970).

<sup>6)</sup> K. Lederer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 277 (1914).

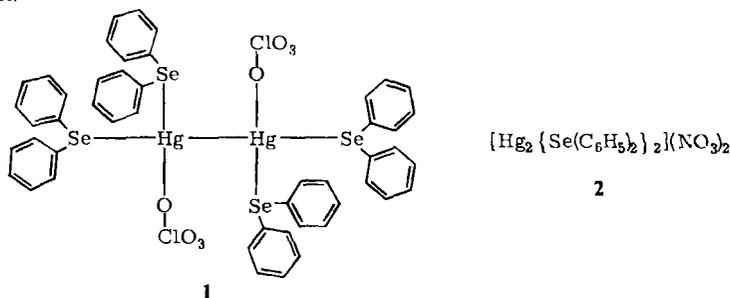
<sup>7)</sup> E. S. Gould und A. Amendola, J. Am. Chem. Soc. 77, 2103 (1955).

<sup>8)</sup> M. Rosenthal, Dissertation, Univ. Erlangen 1977.

Nachdem die Reaktionsweisen 1., 2. und 3. bekannt sind, wurde von uns erstmals der Fall 4. bei der Umsetzung von Diphenylselenid mit Quecksilber(I)-nitrat und -perchlorat gefunden<sup>9)</sup>.

## 1. Darstellung und Eigenschaften der Quecksilber(I)-Selen-Verbindungen

Die Umsetzungen wurden in stöchiometrischem Verhältnis in 0,01 M Lösungen durchgeführt. Die Verbindungen 1 und 2 ließen sich auf diesem Wege kristallin erhalten; sie sind – einmal isoliert – an Luft stabil. In allen Lösungsmitteln tritt – bei der Verbindung 1 nach kurzer Zeit, bei der Verbindung 2 nach einigen Stunden – Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Quecksilber ein. Das  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (1) fällt in Form roter oder gelber Kristalle an. Die gelbe Form wurde röntgenographisch untersucht.



## 2. Röntgenographische Untersuchungen an der gelben Form von 1

### Kristalldaten

$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}]_4\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ , Molmasse = 1532,7, monoklin,  $a = 1391,0(8)$ ,  $b = 1457,5(9)$ ,  $c = 1210,9(6)$  pm,  $\beta = 92,6^\circ$ ,  $D_m = 2,27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (pyknometrisch unter n-Hexan),  $Z = 2$ ,  $D_c = 2,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $V = 2452 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$  (Standardaufstellung  $P2_1/c - C_{2h}^5$  (Nr. 14)),  $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 93,5 \text{ cm}^{-1}$ . Zur Vermessung kamen 2 kugelförmig zugeschlifene Kristalle mit  $r = 16 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  bzw.  $24 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  ( $\mu \cdot r = 0,75$  bzw.  $\mu \cdot r = 1,12$ ). Farbe der Kristalle: gelb.

### Intensitätsmessung

Die Intensitäten der Reflexe wurden an einem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100/1) mit monochromatisierter Molybdänstrahlung bestimmt. Die Messung wurde über die volle Reflexionskugel bis zur Grenze  $\vartheta_{\text{max}} = 23^\circ$  angesetzt. Der scan-Bereich variierte je nach dem  $\vartheta$ -Winkel des betreffenden Reflexes zwischen  $0,8^\circ$  und  $0,9^\circ$ . Während der Messung war eine langsame Zersetzung der Substanz zu beobachten. Zur Erstellung eines vollständigen Datensatzes mußten deshalb mehrere Kristalle vermessen werden. Die Angleichung der Datensätze der einzelnen Kristalle und die Berücksichtigung der zeitabhängigen Zersetzung durch die Bestrahlung wurden über drei Testreflexe und die symmetrieäquivalenten Reflexe vorgenommen. Nach Mittelung und Lorentz-Polarisations- und Absorptions-Korrektur stand ein Datensatz von insgesamt 3194 unabhängigen Reflexen für die Strukturbestimmung zur Verfügung. Im Hinblick auf die Zersetzung der Substanz während der Messung ist die für kugelförmige Proben angesetzte Absorptionskorrektur<sup>9)</sup> jedoch problematisch. Für eine Konstitutionsaufklärung schien der Datensatz trotzdem noch geeignet.

<sup>9)</sup> R. Böhme und H. Burzlaff, Acta Crystallogr., Sect. A 31, 227 (1975).

### Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die Strukturbestimmung wurde mit Hilfe des Programmsystems CRYSTAN<sup>9)</sup> nach direkten Methoden am Rechner PDP 11/45 des Instituts für Kristallographie der Universität *Erlangen-Nürnberg* vorgenommen. Herrn Prof. Dr. *H. Burzlaff* und Frau Dr. *R. Böhme* danken wir für die Hilfe bei der Ausführung der Berechnungen sehr herzlich.

Tab. 1. Atomparameter (mit Standardabweichungen in Klammern) (alle Werte  $\cdot 10^5$ )

Atom	x	y	z
Hg	0.06992(4)	0.44353(4)	0.99370(6)
Se(1)	0.21821(11)	0.37229(10)	0.11749(13)
C(11)	0.30764(107)	0.34882(102)	0.00858(130)
C(12)	0.38872(112)	0.40114(129)	-0.00246(157)
C(13)	0.45217(123)	0.37698(135)	0.91092(165)
C(14)	0.42791(137)	0.31022(140)	0.83588(175)
C(15)	0.34725(139)	0.25681(140)	0.85102(179)
C(16)	0.28356(106)	0.27618(112)	0.93809(148)
C(21)	0.27436(89)	0.47733(103)	0.19123(117)
C(22)	0.25917(108)	0.06559(102)	0.33602(125)
C(23)	0.21728(109)	0.14167(112)	0.27628(134)
C(24)	0.14880(109)	0.12284(115)	0.19207(130)
C(25)	0.11809(108)	0.03654(130)	0.16698(136)
C(26)	0.34406(99)	0.46073(104)	0.27625(123)
Se(2)	0.12816(12)	0.40268(12)	0.78080(14)
C(31)	0.02280(111)	0.46262(130)	0.70311(131)
C(32)	0.99033(100)	0.44302(117)	0.28704(122)
C(33)	0.07104(131)	0.39869(146)	0.34384(146)
C(34)	0.13359(131)	0.45063(169)	0.41543(148)
C(35)	0.38884(114)	0.04694(165)	0.07766(139)
C(36)	0.46483(123)	0.09082(137)	0.13534(159)
C(41)	0.26823(106)	0.99003(125)	0.73499(137)
C(42)	0.29231(103)	0.47539(131)	0.67863(135)
C(43)	0.13526(120)	0.04103(167)	0.83180(168)
C(44)	0.12102(122)	0.11553(142)	0.75755(155)
C(45)	0.18163(121)	0.12398(118)	0.66862(147)
C(46)	0.25975(116)	0.06184(120)	0.65665(136)
Cl	0.43675(27)	0.26378(26)	0.48485(32)
O(1)	-0.00705(154)	0.28237(96)	0.05664(172)
O(2)	0.44966(95)	0.35623(77)	0.49912(105)
O(3)	0.34385(115)	0.24564(154)	0.51348(177)
O(4)	0.44076(138)	0.23424(116)	0.37739(121)

An Hand der symbolischen Addition konnten aus den ersten Fourier-Synthesen die Ortsparameter aller Atomlagen entnommen werden. Anschließende isotrope Verfeinerungen mittels eines Block-Least-Square-Programmes erbrachten einen *R*-Wert von 0.094.

Wegen der bei der Intensitätsmessung aufgetretenen Schwierigkeiten und der systematischen Fehler im Datensatz wurde die Verfeinerung nach insgesamt 8 Cycles bei einem konventionellen *R*-Wert von 0.086 eingestellt, da die Standardabweichungen für die Abstände und Bindungswinkel für den Zweck der vorgesehenen Aufklärung der Konstitution ausreichend erschienen.

Die berechneten Atomparameter sind der Tab. 1 zu entnehmen; in der Tab. 2 sind die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel zusammengestellt. Die Abbildung zeigt die Struktur eines Moleküls der Verbindung 1, die wesentlichen Atomabstände und Bindungswinkel sind eingetragen.

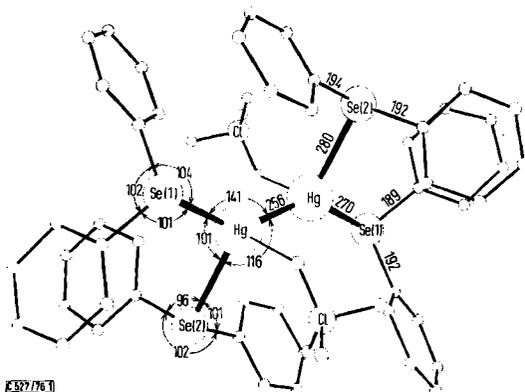


Abb.: Konstitution des  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  mit wichtigen Atomabständen und Bindungswinkeln

Tab. 2. Wichtige Atomabstände (Standardabweichungen in Klammern) in pm und Bindungswinkel

a) Koordination des Hg		Winkel in Grad	
Hg – Hg	255.79(8)	Hg – Hg – Se(1)	141.05(5)
Hg – Se(1)	270.12(16)	Hg – Hg – Se(2)	116.39(5)
Hg – Se(2)	280.17(180)	Hg – Hg – O(1)	103.30(41)
Hg – O(1)	270.54(162)	Se(1) – Hg – Se(2)	100.56(5)
b) Koordination des Se(1)		Winkel in Grad	
Se(1) – Hg	270.12(16)	Hg – Se(1) – C(11)	101.14(46)
Se(1) – C(11)	188.52(157)	Hg – Se(1) – C(21)	103.62(41)
Se(1) – C(21)	192.02(144)	C(11) – Se(1) – C(21)	101.69(63)
c) Koordination des Se(2)		Winkel in Grad	
Se(2) – Hg	280.17(180)	Hg – Se(2) – C(31)	96.19(49)
Se(2) – C(31)	191.57(161)	Hg – Se(2) – C(41)	101.47(51)
Se(2) – C(41)	193.91(165)	C(31) – Se(2) – C(41)	101.97(71)
d) C – C-Abstände in den Phenylringen (Mittelwerte)			
Ring 1: 139.89(260); Ring 2: 139.65(220); Ring 3: 140.96(250); Ring 4: 140.84(250)			
e) Struktur der Perchlorat-Anionen		Winkel in Grad	
Cl – O(1)	132.54(195)	O(1) – Cl – O(2)	110.28(89)
Cl – O(2)	136.94(119)	O(2) – Cl – O(3)	106.02(112)
Cl – O(3)	137.88(174)	O(3) – Cl – O(4)	104.91(123)
Cl – O(4)	137.42(154)	O(4) – Cl – O(1)	114.44(121)

### 3. Strukturdiskussion für Tetrakis(diphenylseleno)diquecksilber(I)-diperchlorat

Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, liegen im Gitter isolierte Einheiten  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}]_2\text{Hg} - \text{Hg}[\text{Se}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  mit formal positiv geladenen, dreibindigen Selen-Atomen vor. Die Perchlorat-Anionen sind im Gitter so angeordnet, daß jeweils 1 Sauerstoff-Atom (O(1)) eines  $\text{ClO}_4^-$ -Anions an ein Quecksilber-Atom der  $\text{Hg}_2$ -Gruppe gebunden

ist. Damit ist jedes Hg-Atom der Hg<sub>2</sub>-Gruppe verzerrt tetraedrisch von 1 Hg-, 2 Se- und 1 O-Atom umgeben. Alle weiteren in der Struktur auftretenden Atomabstände zwischen den genannten Atomen liegen oberhalb von 350 pm; demnach sind keine Wechselwirkungen zwischen den obengenannten Einheiten zu erwarten.

Der gefundene Hg–Hg-Abstand von 255.79(8) pm gehört zu den größten bisher ermittelten und liegt in der Größenordnung des in der Struktur von Bis(chinolin)diquecksilber(I)-dinitrat<sup>10)</sup> beobachteten mit Mehrfach-Koordination der Hg<sub>2</sub>-Gruppe; er ist aber deutlich größer als der analoge Abstand im (1,3-Dithian)diquecksilber(I)-dinitrat<sup>11)</sup> von 252.69(14)<sup>12)</sup> pm.

Die Selen-Atome des Diphenylselenids sind an ein Hg-Atom der Hg<sub>2</sub>-Gruppe im Abstand von 270 bzw. 280 pm gebunden. Auch der von 180° abweichende Bindungswinkel Hg–Hg–Se (er beträgt 141°) zeigt an, daß die zu erwartende lineare Koordination eines Hg-Atoms durch die Bindung eines zweiten Diphenylselenids erweitert worden ist. Dementsprechend beträgt der Hg–Se-Abstand nur 270 pm, wenn der Hg–Hg–Se-Winkel 141° beträgt, ist aber auf 280 pm vergrößert, wenn der Winkel 116° ist. Beide Hg–Se-Abstände sind größer als die Summe der kovalenten Radien von 263.3 pm im Quecksilber(II)-selenid<sup>13)</sup>. Die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares an den Selen-Atomen ist ebenso wie im Di-*p*-tolylselenid<sup>14)</sup> oder Bis(diphenylmethyl)diselenid<sup>15)</sup> in der Struktur der Verbindung **1** zu erkennen: die Winkel Hg–Se–C liegen zwischen 96° und 103°. Ähnlich verkleinerte Tetraeder-Winkel von etwa 106° wurden auch beim Diphenyldisulfid und Diphenylselenid<sup>16)</sup> beobachtet. Auch der Winkel C–Se–C ist durch die Koordination des Diphenylselenids an ein Quecksilber-Atom der Hg<sub>2</sub>-Gruppe in der Verbindung **1** kleiner als 109° geworden.

Die C–C-Abstände in den Phenylringen liegen zwischen 135 und 144 pm und damit im erwarteten Abstandsbereich.

Die Perchlorat-Anionen sind über 1 Sauerstoff-Atom an 1 Quecksilber-Atom der Hg<sub>2</sub>-Gruppe gebunden. Die Cl–O-Abstände liegen wie beim dimeren Pyridin-1-oxid-Komplex mit Quecksilber(I)-perchlorat<sup>17)</sup> im Bereich von 132 bis 138 pm. Die Bindungswinkel O–Cl–O haben Werte von 105° bis 114° und weichen maximal nur um 5° vom Tetraeder-Winkel ab.

#### 4. Spektrometrische Untersuchungen

Die neuen Quecksilber(I)-selen-Verbindungen **1** und **2** wurden infrarotspektrometrisch im Bereich 50 bis 4000 cm<sup>-1</sup> in KBr-Preßlingen untersucht. Die Verbindung **1** zeigt die Banden der IR-aktiven Schwingungen des koordinierten Perchlorat-Anions:  $\nu_1$  bei 938,  $\nu_3$  bei 1084, 1101 und 1140 und  $\nu_4$  bei 624 und 632 cm<sup>-1</sup>. Im IR-Spektrum der Verbindung **2** wird für das Nitrat-Ion  $\nu_1$  bei 1033,  $\nu_2$  bei 810 und 830,  $\nu_3$  bei 1350 und  $\nu_4$  in 6 Banden aufgespalten im Bereich von 670 bis 750 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Dies weist auf ein einfach bzw. mehrfach koordiniertes Nitrat-Ion hin.

<sup>10)</sup> K. Brodersen, N. Hacke und G. Liehr, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 1 (1975).

<sup>11)</sup> K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, Chem. Ber. **108**, 3243 (1975).

<sup>12)</sup> K. Brodersen, G. Liehr und W. Rölz, Z. Anorg. Allg. Chem. (im Druck).

<sup>13)</sup> K. Aurivillius, Ark. Kemi **24**, 151 (1965).

<sup>14)</sup> W. R. Blackmore und S. C. Abrahams, Acta Crystallogr. **8**, 323 (1955).

<sup>15)</sup> H. T. Palmer und R. A. Palmer, Acta Crystallogr., Sect. B **25**, 1090 (1969).

<sup>16)</sup> G. Llabres, O. Dideberg und L. Dupont, Acta Crystallogr., Sect. B **28**, 2438 (1972).

<sup>17)</sup> D. L. Kepert, D. Taylor und A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 392.

Die substituenten-empfindlichen Schwingungen der Teilgruppe  $C_6H_5Se$  unterhalb von  $400\text{ cm}^{-1}$  im FIR-Bereich wurden für das Addukt **1** bei  $312, 259$  und  $208\text{ cm}^{-1}$  und für das Addukt **2** bei  $324, 265$  und  $205\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Sie transformieren in der angegebenen Reihenfolge nach den Rassen  $a_1, b_1$  und  $b_2$ <sup>18)</sup>.

Die Hg–Se-Schwingungen liegen im Raman-Bereich bei  $179\text{ cm}^{-1}$  für das Addukt **1** bzw. bei  $189\text{ cm}^{-1}$  für das Addukt **2**.

Der Hg–Hg-Schwingung der neuen Verbindungen kommt die weitaus stärkste Bande des jeweiligen Raman-Spektrums bei  $101.5\text{ cm}^{-1}$  (Verbindung **1**) bzw.  $94.5\text{ cm}^{-1}$  (Verbindung **2**) zu.

Herrn Prof. Dr. G. Thiele danken wir für wertvolle Diskussionen. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sind wir für die großzügige Unterstützung mit Sachmitteln sehr zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

C,H,N-Bestimmungen wurden nach den bekannten Verfahren der Mikroanalyse ausgeführt. Zur Quecksilber-Bestimmung wurde mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen und anschließend mit Ammoniumthiocyanat-Lösung nach *Volhard* titriert. Selen wurde nach der Methode von *Gould*<sup>19)</sup> bestimmt.

IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Nujolfilme, Perkin-Elmer-Gitter-Spektrometer, Modell 621; Polyethylen-Preßlinge, Fourier-Spektrometer Polytec FIR 30. — Raman-Spektren: Ar-Ionen-Laser (Wellenlänge  $514.5\text{ nm}$ ), Spectra-Physics 164, Raman-Spektrometer Cary 82. — Einkristall-Aufnahmen wurden mit Weissenberg-Kameras der Firma Nonius, Delft, Explorer der Firma Stoe und an Precession-Kameras der Firma Nonius angefertigt. — Die thermogravimetrischen Analysen wurden mit einem Du Pont 950 Analysator durchgeführt.

*Tetrakis(diphenylseleno)diquecksilber(I)-diperchlorat (1)*: 10 ml methanol.  $0.01\text{ M Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung, die 2 ml konz. Perchlorsäure auf 100 ml Methanol enthält, wurden mit 40 ml einer  $0.01\text{ M}$  Lösung von Diphenylselenid in Methanol überschichtet. Nach Stehenlassen über Nacht in der Kühltruhe bildeten sich gelbe und rote Prismen im ungefähren Verhältnis 4:1, die abfiltriert, mit Methanol kurz gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausb. 70%. Beim Erhitzen beginnt die rote Verbindung bei  $185^\circ\text{C}$ , die gelbe bei  $195^\circ\text{C}$  zu schmelzen. Eine klare Schmelze bildet sich erst bei  $270^\circ\text{C}$ . TGA: Abspaltung von einem Liganden bei  $160^\circ\text{C}$ .

$[\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Hg}_2\text{Se}_4](\text{ClO}_4)_2$ (1532.8)	Ber. C 37.61 H 2.63 Hg 26.17 Se 20.62
Gelbe Kristalle:	Gef. C 37.60 H 2.70 Hg 25.75 Se 20.30
Rote Kristalle:	Gef. C 37.81 H 2.67 Hg 25.60 Se 20.35

*Bis(diphenylseleno)diquecksilber(I)-dinitrat (2)*: 50 ml einer methanol.  $0.01\text{ M}$  Diphenylselenid-Lösung<sup>20)</sup> wurden unter Rühren mit 25 ml methanol.  $0.01\text{ M Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt. Es bildeten sich farblose, nadelförmige Kristalle, die, wie bei der Darstellung von **1** beschrieben, behandelt wurden. Ausb. 90%. Die Verbindung **2** läßt sich aus Methanol umkristallisieren, schmilzt ohne Disproportionierung bei  $108^\circ\text{C}$  und zersetzt sich ab  $160^\circ\text{C}$ .

$[\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{Hg}_2\text{Se}_2](\text{NO}_3)_2$ (991.5)	Ber. C 29.07 H 2.03 Hg 40.46 N 2.83 Se 15.93
	Gef. C 29.28 H 2.00 Hg 40.47 N 2.60 Se 15.80

<sup>18)</sup> C. V. Stephenson, W. C. Coburn jr. und W. S. Wilcox, *Spectrochim. Acta* **17**, 933 (1961).

<sup>19)</sup> E. S. Gould, *Anal. Chem.* **23**, 1502 (1951).

<sup>20)</sup> A. Schoeller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **52**, 1517 (1919).