

А. В. БАБАЕВА и Л. В. ГОРШКОВА

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ АЦЕТОКСИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

Определение молекулярных весов комплексных соединений является важным доказательством правильности координационных формул. Однако в литературе описаны определения молекулярных весов весьма ограниченного числа комплексных соединений. Это объясняется очень трудной растворимостью большинства комплексных соединений в обычных растворителях.

Определение молекулярных весов комплексных соединений началось с работ Петерсена [1]. Были определены молекулярные веса хлороплатинита калия  $K_2[PtCl_4]$ , нитропентамминкобальтихлорида  $[Co_5NH_3NO_2]Cl_2$ , нитропентамминкобальтионитрата  $[Co_5NH_3NO_2](NO_3)_2$ , гексамминкобальтихлорида —  $[Co_6NH_3]Cl_3$  и триэтилендиаминкобальтихлорида  $[Co_3En]Cl_3$ \*

В 1902 г. Доннан и Бассет [2] криоскопически и эбулиоскопически доказали образование ионов в спиртовых растворах двуххлористого кобальта и хлорной меди. При помощи определения молекулярных весов криоскопическим путем была доказана цис-транс-изомерия соединений типа  $[PtAm_2X_2]^{**}$ .

История этого вопроса такова. В 1926 г. Рейлен и Нестле [3] определили молекулярные веса двух соединений эмпирического состава  $Pt_2NH_3Cl_2$  (соли Пейроне и хлорида второго основания Рейзе) в жидким аммиаке. Соль Пейроне обнаружила нормальный молекулярный вес, а соль второго основания Рейзе — удвоенный. На основании этого Рейлен и Нестле приняли, что хлорид второго основания Рейзе представляет собой димер. А. А. Гринберг [4], определив молекулярные веса изомерных диродандиаминов платины —  $[Pt_2Am_2NCS]$  в ацетоне эбулиоскопическим методом, нашел, что эти соли мономерны. Этим было установлено, что различие в свойствах изомеров  $[Pt_2Am_2X_2]$  обусловлено различием в строении молекулы и не сводится к явлению полимерии. Ганч [5] в 1926 г., определив в феноле криоскопически молекулярные веса солей  $[Pt_2PyCl_2]$ , установил, что они мономолекулярны.

Краусс [6] пришел к неправильному выводу, что розовая и желтая разновидности дихлородиаминов палладия  $[Pd_2NH_3Cl_2]$  мономеры. А. А. Гринберг [7] для соединения с элементарным составом  $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$  пришел к другому заключению, а именно: желтая соль имеет формулу

\* En — этилендиамин.

\*\* Am — аммиак, этилендиамин, пиридин.

[Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], а розовая (соль Вокелена) является аналогом соли Магнуса [Pt(4NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>]. В 1939 г. Бринцингер [8] установил, что триэтилендиаминовое и трипропилендиаминовое соединения кобальта являются соединениями двухядерными — [Co<sub>2</sub>6En]X<sub>6</sub> и [Co<sub>2</sub>6Pn]X<sub>7</sub>, а не [Co<sub>3</sub>En]X<sub>3</sub> и [Co<sub>3</sub>Pn]X<sub>3</sub>, как считалось ранее. Относительно строения этих двухядерных комплексных ионов автор сделал предположение, что в них имеются этилендиаминовые и соответственно пропилендиаминовые мостики. Определение их молекулярных весов производили методом диализа.

Для определения молекулярных весов комплексных соединений чаще всего применяли метод, основанный на понижении точки замерзания, причем в качестве растворителя чаще всего использовали фенол.

Как известно, фенол в обычных условиях — кристаллическое, гигроскопическое вещество, легко окисляющееся на воздухе, с температурой кипения при нормальном давлении 183°. Данные по температуре плавления у разных авторов значительно расходятся: от 41 до 43°. Фенол хорошо растворяет многие вещества и удобен в том отношении, что его температура затвердевания близка к комнатной, а высокая молекулярная депрессия (7,5) уменьшает ошибки при определении молекулярных весов. Однако гигроскопичность фенола сильно снижает его качества как растворителя в криоскопии, так как при небольшом молекулярном весе воды даже следы ее заметно понижают точку замерзания фенола. Действительно, из уравнения

$$\Delta T = K \frac{m \cdot 100}{Z \cdot M}$$

следует, что 1% воды дает понижение температуры замерзания на 4,2%.

Эйкман [9], применяя в депрессиметре термометр с делениями на 0,05 градуса, при работе с фенолом получал удовлетворительные результаты для молекулярных весов только при депрессиях в 2—3°.

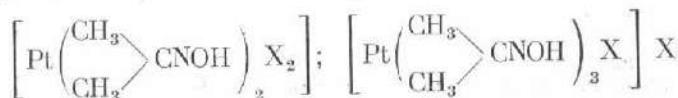
В одной из многочисленных статей по криоскопии Бекман [10] указывает, что при определении в феноле молекулярных весов веществ, растворяющихся медленно (в течение 15—30 мин.) и в таком незначительном количестве, что депрессия составляет 0,1—0,2°, необходимо полное исключение влажности. Он приводит результаты опытов по определению молекулярного веса бензойной кислоты с просасыванием сухого воздуха, из которых следует, что точность определений не превышает 8%.

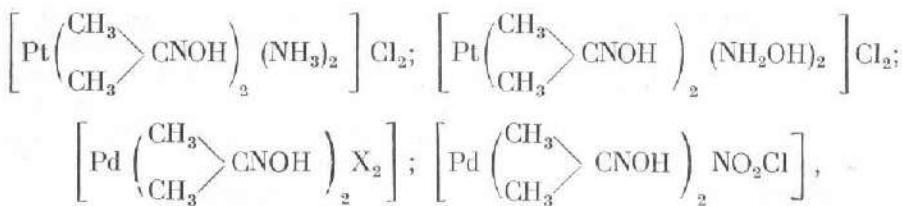
Робертсон [11] наблюдал ассоциацию молекул самого фенола и ассоциацию растворенных в нем веществ. Это наблюдалось у жирных кислот и их производных. Точные результаты по определению молекулярных весов получались при условии хорошей растворимости веществ в феноле и с на-весками, вызывающими депрессию не менее 0,7°.

А. А. Гринберг [7] при определении молекулярного веса [Pt(4C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)]<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>] установил ассоциацию его в феноле. Так, молекулярный вес соединения был найден равным 1035 и 981, в то время как вычисленный составлял 759,7.

### СОБСТВЕННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

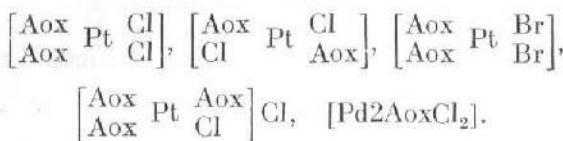
В 1950—1951 гг. одним из нас с сотрудниками [12—14] были синтезированы и изучены комплексные соединения двухвалентной платины и палладия с ацетоксигом: а именно изомерные





где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$ .

Ацетоксимальные соединения платины и палладия более устойчивы в водной среде, чем соответствующие соединения меди, никеля, кобальта, причем платиновые соединения устойчивее палладиевых. Замечательна особенность ацетоксимальных соединений платины и палладия — их растворимость во многих органических растворителях (ацетоне, диоксане, феноле, камфоре). Это позволило заняться определением их молекулярных весов. Объектами исследования были избраны следующие пять ацетоксимальных соединений:



$\text{CH}_3$

Ацетоксим  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ >\text{CNOH} \end{array}$  для краткости обозначаем Аох.

$\text{CH}_3$

Был выбран криоскопический метод определения молекулярных весов как наиболее простой, удобный и в достаточной степени точный. В качестве растворителя вначале был взят диоксан, имеющий некоторые преимущества перед другими растворителями (фенол, камфора, ацетон), из-за большой растворяющей способности и температуры замерзания ( $11,6^\circ$ ), близкой к комнатной.

Однако неоднократные опыты с диоксаном, дважды перегнанным с дефлегматором, высушенным над сернокислой медью и имеющим температуру кипения  $100,5^\circ$  (в литературе  $101,3^\circ$ ), обнаружили его непригодность для криоскопии, так как точка замерзания его понижалась. Это наблюдали также Гесс и Фрамм [15] при определении криоскопической константы диоксана по ацетонафтену. Они отмечали полимеризацию диоксана при его повторном замораживании и плавлении.

Диоксан был оставлен и в качестве растворителя взят фенол.

#### Определение молекулярных весов ацетоксимальных соединений платины и палладия в феноле

Фенол был дважды перегнан в токе азота и часть его разлита по 14—16 г в пробирки, предварительно наполненные азотом. Пробирки с фенолом хранили в эксикаторе в темноте. Остальной фенол находился в колбе и для каждого опыта его плавили на воздухе. При этом было обнаружено, что точка затвердевания фенола, несколько раз расплавленного на воздухе, отличалась от точки затвердевания свежеперегнанного на  $0,25^\circ$ .

Определения проводили в известном приборе Бекмана, снабженном ртутным затвором и стеклянной мешалкой. Перед каждым определением измеряли точку замерзания фенола. Измерение температуры повторяли три-четыре раза, при этом наблюдали, что при повторном измерении температура почти всегда оказывалась на  $0,02$ — $0,03^\circ$  ниже, чем при начальном, а при дальнейших измерениях отличалась не более, чем

на 0,002—0,004°. Отсчеты температуры производили с точностью до 0,002°. Навеску вещества вводили в криоскоп в ампуле, открытой с одного конца и имевшей размеры 15 мм в длину и 6 мм в диаметре. Растворение вещества протекало медленно при энергичном помешивании и иногда нагревании до 55—60°. Переохлаждение допускали не более, чем на 0,2°. Кристаллизацию раствора вызывали внесением в раствор при помощи мешалки кристаллов фенола со стенок сосуда над раствором. Температуру бани поддерживали около 37°. Вычисления производили по формуле:

$$M = K \frac{m \cdot 1000}{\Delta T \cdot Z},$$

где  $m$  — навеска исследуемого вещества в граммах,  $Z$  — навеска фенола в граммах,  $\Delta T$  — понижение температуры замерзания фенола,  $K$  — криоскопическая константа фенола. Вес фенола определяли по разности весов пробирки: с фенолом и пустой.

Криоскопическую константу фенола устанавливали по свежевозогнаным бензойной кислоте ( $t^{\circ}$  плавл = 122,8°) и нафталину ( $t^{\circ}$  плавл = 80°). Были получены следующие два значения константы:  $K = 6,90$  — по бензойной кислоте,  $K = 7,30$  — по нафталину, как это видно из табл. 1 и 2.

Таблица 1

Определение криоскопической константы фенола по бензойной кислоте

Навеска бензойной кислоты, г	Навеска фенола, г	Наблюданное $\Delta T$	Найденная $K$	Отклонение $K$ от среднего значения	
				числовое значение	%
0,0800	19,54	0,245	7,32	+0,42	6,0
0,2073	19,54	0,575	6,63	-0,27	4,0
0,2897	19,54	0,812	6,70	-0,20	3,0
0,2165	16,26	0,743	6,80	-0,10	1,4
0,2837	16,26	0,988	7,23	+0,33	4,7
<b>Средняя</b>				<b>—6,90</b>	

Таблица 2

Определение криоскопической константы фенола по нафталину

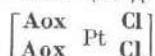
Навеска нафталина, г	Навеска фенола, г	Наблюданное $\Delta T$	Найденная $K$	Отклонение $K$ от среднего значения	
				числовое значение	%
0,0826	19,42	0,240	7,22	-0,08	1,1
0,1930	19,42	0,590	7,60	+0,30	4,0
0,3060	19,42	0,910	7,39	+0,09	1,2
<b>Средняя</b>				<b>—7,30</b>	

Литературные данные для  $K$  фенола: по бензойной кислоте — 6,95 (Эйкман [9]) и 6,76 (Бекман [10]); по нафталину — 7,49 (Эйкман) и 6,90 (Бекман).

Ниже в табл. 3—8 приводятся данные определения молекулярных весов ацетоксиминых соединений Pt и Pd.

Таблица 3

## Определение молекулярного веса цис-дихлородиацетоксиплатины

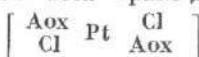


Теоретический мол. в. равен 412,14

Навеска соли, г	Навеска фенола, г	$\Delta T$	Найденный мол. в.	
			по $K = 6,90$	по $K = 7,30$
0,1244	15,75	0,130	419,2	443,5
0,1603	15,75	0,166	418,0	442,2
0,0955	17,83	0,100	369,6	391,0
			Средний мол. в. = 402,4	425,5
			Отклонения от теоретического мол. в. = 2,4 %	3,2 %

Таблица 4

## Определение молекулярного веса транс-дихлородиацетоксиплатины

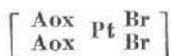


Теоретический мол. в. равен 412,14

Навеска соли, г	Навеска фенола, г	$\Delta T$	Найденный мол. в.	
			по $K = 6,90$	по $K = 7,30$
0,1022	13,72	0,132	404,7	428,2
0,1174	18,55	0,110	397,0	420,0
			Средний мол. в. = 400,8	424,1
			Отклонения от теоретического мол. в. = 2,7 %	3 %

Таблица 5

Определение молекулярного веса цис-дибромодиациклоплатины



Теоретический мол. в. 501,06

Навеска соли, г	Навеска фенола, г	Наблюдаемое $\Delta T$	Найденный мол. в.	
			по $K = 6,90$	по $K = 7,30$
0,3928	20,43	0,287	464,0	490,0
0,1726	15,51	0,162	474,0	501,5
0,1053	16,78	0,087	497,7	525,3
Средний мол. в. = 478,5				505,3
Отклонения от теоретического мол. в. = 4,5%				0,9%

Результаты опытов показали, что соединения состава  $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$ , а также соединение  $[\text{PtAox}_2\text{Br}_2]$ , — мономерны, что видно из сопоставления приводимых ниже в табл. 6 вычисленных и найденных на опыте молекулярных весов.

Таблица 6

Сводная таблица по определению молекулярных весов диациклоплатиновых соединений Pt

Соединение	Теоретический мол. в.	Найденный мол. в.	
		по $K = 6,90$	по $K = 7,30$
цис- $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$	412,14	402,4	425,5
транс- $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$	412,14	400,8	424,4
цис- $[\text{PtAox}_2\text{Br}_2]$	501,06	478,5	505,3

Отклонения найденных молекулярных весов от теоретических объясняются тем, что исследуемые соли, во-первых, имеют большой молекулярный вес и, следовательно, вызывают небольшое понижение точки замерзания ( $0,1^\circ$  на навеску около 0,1 г), во-вторых, они растворяются медленно и при нагревании, что способствует частичному окислению фенола.

Из данных табл. 7 видно, что экспериментально полученные молекулярные веса для соли  $[\text{PtAox}_2\text{Cl}]Cl$  отклоняются от теоретического его значения в среднем на 124 единицы, что составляет 25,7%, считая

Таблица 7

Определение молекулярного веса хлоротриацетоксиплатохлорида  
[PtAox<sub>3</sub>Cl] Cl

Теоретический мол. в. равен 485,14

Навеска соли, г	Навеска фенола, г	Наблюдаемое $\Delta T$	Найденный мол. в.	
			по $K = 6,90$	по $K = 7,30$
0,1273	16,33	0,135	398,4	421,5
0,1546	19,78	0,165	326,9	345,8
0,1062	18,30	0,112	357,5	378,2
0,2021	18,30	0,212	395,5	380,2
Средний мол. в. = 350,6			381,4	
Отклонение от теоретического мол. в. = 25,7%			21,4%	

Таблица 8

Определение молекулярного веса дихлородиацетоксипалладия  
[PdAox<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>1</sup>

Теоретический мол. в. равен 323,62

Навеска соли, г	Навеска фенола, г	Наблюдаемое $\Delta T$	Найденный мол. в.	
			по $K = 6,90$	по $K = 7,30$
0,1038	16,76	0,175	244,2	258,4
0,0880	17,30	0,126	278,6	294,7
0,0874	15,01	0,140	286,0	302,6
Средний мол. в. = 269,6			285,2	
Отклонение от теоретического мол. в. = 16,7%			11,9%	

<sup>1</sup> [PdAox<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] растворялся в феноле крайне медленно. К концу растворения иногда наблюдался небольшой темносерый осадок.

на молекулярные веса, получаемые по константе, равной 6,9. Такое большое отклонение, а также то обстоятельство, что найденный молекулярный вес ниже теоретического, заставляет предполагать, что соль  $[PtAox_3Cl]Cl$  претерпевает в феноле превращение. Это подтверждается наблюдаемым на опыте изменением цвета при растворении соли в феноле со слабым подогреванием. Бесцветная соль с фенолом дает интенсивно желтый раствор. Изменение цвета можно объяснить частичным превращением триамина в транс-дихлорид путем внедрения хлора из внешней сферы:



Такому превращению, несомненно, должна благоприятствовать слабокислая среда, создаваемая расплавленным фенолом. Известно, что в кислой среде триамины при нагревании переходят в транс-диамины.

С целью выделить продукт превращения  $[PtAox_3Cl]Cl$  в феноле мы добавили к фенольному раствору значительный избыток эфира. После непродолжительного стояния наблюдалось выделение желтого кристаллического вещества, в котором при помощи микроскопа была обнаружена смесь кристаллов транс- $[PtAox_2Cl_2]$  и  $[PtAox_3Cl]Cl$ .

Найденные на опыте молекулярные веса имеют значения в среднем на 16% ниже теоретических (считая на молекулярные веса, вычисленные по константе 6,9). Как и в случае соли  $[PtAox_3Cl]Cl$ , эти отклонения свидетельствуют о том, что соль  $[PdAox_2Cl_2]$  претерпевает в феноле изменения, о чем свидетельствует и темносерый осадок, образующийся при растворении.

#### Определение молекулярных весов ацетоксимых соединений платины и палладия в камфоре

Для ацетоксимых соединений с высокой температурой разложения были проведены также криоскопические исследования в камфоре. Последняя, благодаря высокой молекулярной депрессии (равной 40), могла дать хорошие результаты.

Простые расчеты показывают, что понижение температуры замерзания камфоры для  $[PtAox_2Cl_2]$ , имеющей молекулярный вес 412,14, приблизительно равно 10°; для  $[PtAox_2Br_2]$  (мол. в. = 501,06) — составляет около 8° — при условии, что молекулы этих солей не ассоциированы и растворимость их в камфоре не менее 9%. Такое понижение температуры замерзания камфоры (температура плавления равна 175,4°) делает возможным определение молекулярных весов перечисленных ниже соединений, так как их температуры разложения, определенные в капиллярах, имеют следующие значения:

цис - $[PtAox_2Cl_2]$	164—166°
транс - $[PtAox_2Cl_2]$	180°
цис - $[PtAox_2Br_2]$	166—168°
транс - $[PtAox_2Br_2]$	170°
$[PdAox_2Cl_2]$	свыше 180°.

Для определения молекулярных весов была использована методика Раста [16], дающая возможность работать с небольшими количествами вещества (0,01 г). По Раству, навеску соли вместе с камфорой, взятой в 10—20-кратном количестве от навески соли, запаивают в трубке длиной 3 см и диаметром 6 мм. Затем смесь в трубке нагревают на голом пламени горелки с тем, чтобы расплавить камфору и растворить в ней навеску соли.

Охлажденный сплав растирают далее в ступке и набивают в капилляры, в которых определяется точка плавления соли в камфоре.

Методика Раста была несколько нами изменена. Вещество не растворяли в расплавленной камфоре (так как для этого надо было нагреть смесь до температуры, лежащей выше точки разложения некоторых соединений), а тщательно растирали с камфорой в агатовой ступке. Можно с уверенностью считать, что при этом достигали высокой степени смешения компонентов, так как температуры плавления, показываемые отдельными капиллярами, отличались не более чем на 0,1—0,2°.

Точки плавления определяли в обычном приборе для определения точек плавления с термометром, деленным на 0,1°. Нагревание прибора производили крайне осторожно на слабо коптящем пламени горелки. Температуру измеряли с точностью до 0,1°. За точку плавления принимали температуру, при которой исчезали последние кристаллы, что наблюдали при помощи лупы. Опыты проводили с синтетической камфорой, имеющей температуру плавления 175,4° (в литературе — 175,206°). При определении точек плавления смесей, приготовленных в отношении 1 : 10, было обнаружено, что растворимость солей лежит ниже 9%, так как в капиллярах наблюдались светло-желтые осадки, а молекулярные веса, вычисленные по данным точек плавления, имели значение выше теоретических. Так, например, навеска транс-[PtAox<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], равная 0,0177 г, растворенная в 0,1439 г камфоры, вызвала понижение точки плавления камфоры на 8°. Молекулярный вес, вычисленный по этим данным, составляет 615. Теоретический молекулярный вес — 412.

При плавлении смесей, приготовленных в отношении 1 : 15, наблюдалось полное растворение в камфоре [PtAox<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], но молекулярные веса, найденные при этих концентрациях, имели сильно заниженные по сравнению с теоретическими значения. Так, например, для цис-[PtAox<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>] был найден мол. в. 415; 374; 324 (теоретический мол. в. = 501), для цис-[PtAox<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] — 245; 314 (теоретический мол. в. = 412,14). Исключение составляет транс-[PtAox<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], для которого были получены воспроизведимые значения молекулярного веса, близкие к теоретическому: 409,6; 406,4 (теоретический мол. в. = 412,14).

Таблица 9

Определение молекулярного веса транс-[PtAox<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

Навеска соли, г	Навеска камфоры, г	Наблюдающееся $\Delta T$	Найденный мол. в.
0,0097	0,1480	6,40	409,6
0,0089	0,1587	5,52	406,4
Средний мол. в. = 408,0			
Отклонение от теоретического мол. в. = 1%			

Таким образом, камфора может с успехом применяться в криоскопии комплексных соединений, имеющих температуру разложения выше 175°.

## ВЫВОДЫ

1. Определены криоскопически в феноле молекулярные веса изомерных  $\left[ \text{Pt} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CNOH} \right]_2 \text{Cl}_2$  и цис- $\left[ \text{Pt} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CNOH} \right]_2 \text{Br}_2$ . Установлена их мономерность.
2. Установлено, что триамин  $\left[ \text{Pt} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CNOH} \right]_3 \text{Cl}$  в фенольном растворе переходит в транс- $\left[ \text{Pt} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \text{CNOH} \right] \text{Cl}_2$ .
3. Проведены опыты по определению молекулярного веса  $[\text{PdAox}_2\text{Cl}_2]$ , обнаружившие разложение его в фенольном растворе.
4. Определен молекулярный вес транс- $[\text{PtAox}_2\text{Cl}_2]$  в камфоре. Определение подтвердило мономерность этого соединения.

Поступило в редакцию  
10 ноября 1953 г.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова АН СССР  
Химический факультет МГУ  
им. М. В. Ломоносова

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Petersen. Z. phys. Chem., 1892, **10**, 580.
2. F. G. Donnan a. H. Bassett. J. Chem. Soc., 1902, **81**, 339.
3. H. Reihlen u. K. T. Nestle. Lieb. Ann., 1926, **447**, 211.
4. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины, 1928, вып. 6, 122.
5. А. Нантцес. Ber., 1926, **59**, 2761.
6. F. Krauss u. F. Brodkowg. Z. anorg. Chem., 1927, **165**, 73.
7. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины, 1933, вып. 11, 95.
8. A. Brüntzing u. H. Plessing. Z. anorg. u. allg. Chem., 1939, **242**, 193.
9. J. F. Еиукман. Z. phys. Chem., 1888, **2**, 964.
10. E. Beckmann. Z. phys. Chem., 1891, **7**, 323.
11. P. W. Robertson. J. Chem. Soc., 1906, **89**, 567.
12. А. В. Бабаева и М. А. Мосягина. ДАН СССР, 1953, **89**, № 2, 293.
13. А. В. Бабаева, М. А. Мосягина и С. С. Дюнина. ДАН СССР, 1953, **89**, № 3, 467.
14. А. В. Бабаева и И. И. Любощип. ДАН СССР, 1953, **89**, № 4, 683.
15. K. Hess u. H. Graham. Ber., 1937, **11**, 2627.
16. K. Rast. Ber., 1922, **55**, 1051.