

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 2 — 1959

Ю. Т. СТРУЧКОВ, Г. М. ЛОБАНОВА

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ *орто*-ВОЛЬФРАМОВЫХ ЭФИРОВ

Экспериментальная часть

Одно из исследовавшихся нами соединений* — гексафеноксивольфрам $W(OC_6H_5)_6$ — впервые было получено Функом [1], второе — гекса-*n*-толилоксивольфрам $W(OC_6H_4CH_3)_6$ — было синтезировано Б. А. Арбузовым и Т. Г. Шавша-Толкачевой [2]. В 1954 г. ими же были измерены дипольные моменты этих веществ: для $W(OC_6H_5)_6$ — 2,13D и для $W(OC_6H_4CH_3)_6$ — 2,07D. Б. А. Арбузовым и Т. Г. Шавша-Толкачевой [2] были также предложены модели молекул этих веществ в виде „тетрагональной бипирамиды“, точнее октаэдрическое расположение шести арилоксигрупп вокруг атома W. Напомним, что октаэдрическая конфигурация установлена для всех исследованных ранее соединений шестивалентного вольфрама: $W(CO)_6$ [3], WCl_6 [4], $WO_3 \cdot n H_2O$ [5], $NaWO_3$ [6], натрийвольфрамовые бронзы [7].

Б. А. Арбузовым и Т. Г. Шавша-Толкачевой [2] был сделан ряд расчетов дипольных моментов октаэдрических моделей молекул *орто*-вольфрамовых эфиров с предположением различной степени вращения арилоксигрупп (вращаются две или все шесть арилоксигрупп или все они неподвижны). Однако вычисление расстояний между атомами разных арилоксигрупп для моделей с ковалентным радиусом вольфрама, равным 1,39Å, и эффективной толщиной фенильного ядра 3,7Å показывает невозможность свободного и даже частичного вращения арилоксигрупп вследствие пространственных затруднений. Следовательно, в рассматриваемом случае форма молекулы в значительной степени должна определяться пространственными затруднениями. Целью нашей работы было выяснение молекулярной конфигурации посредством рентгенографического исследования этих эфиров.

Кристаллы $W(OC_6H_5)_6$ были получены из раствора в смеси толуола с метиловым спиртом (1:1). Гексафеноксивольфрам хорошо раст-

* Авторы выражают благодарность акад. Б. А. Арбузову за предоставленные препараты.

ворим в четыреххлористом углероде, сероуглероде, бензоле, хуже в спирте и нерастворим в воде.

Кристаллы $W(OC_6H_4CH_3)_6$ были выращены из ацетона и имеют вид темно-красных уплощенных „бипирамид“. Гекса-*п*-толилоксивольфрам хорошо растворим в ацетоне, толуоле, четыреххлористом углероде, хуже в спирте и петролейном эфире.

Плотности этих веществ были определены гидростатическим взвешиванием: $W(OC_6H_5)_6 \sim 1,5 \text{ г/см}^3$, $W(OC_6H_4CH_3)_6 \sim 1,4 \text{ г/см}^3$.

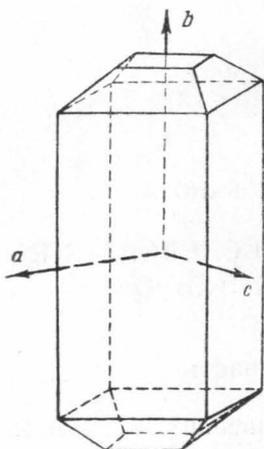


Рис. 1. Кристалл $W(OC_6H_5)_6$

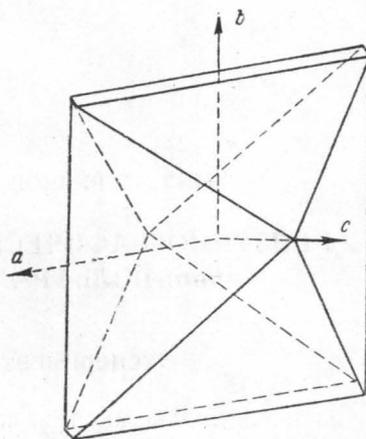


Рис. 2. Кристалл $W(OC_6H_4CH_3)_6$

Результаты гониометрического измерения кристаллов $W(OC_6H_5)_6$ показывают, что они принадлежат к ромбо-призматическому классу $2/m$ моноклинной сингонии, причем ось b совпадает с длинным направлением иглы. Очевидно также, что по своему габиту скристаллы₆ псевдотетрагональны (углы между гранями главной зоны отличаются от 90° всего на $26'$) (рис. 1), что дает моноклинный угол $\beta = 90^\circ 26'$. Результаты определения параметров элементарной ячейки и пространственной группы (см. ниже) показывают, что за оси a и c целесообразно принять диагонали между нормальными к граням главной зоны. На кристаллах присутствуют грани следующих простых форм: пинакоиды $\{010\}$, $\{101\}$ и $\{10\bar{1}\}$, ромбические призмы $\{111\}$ и $\{11\bar{1}\}$. Грани простых форм $\{010\}$ и $\{111\}$ встречаются не на всех кристаллах.

Гониометрическое измерение кристаллов $W(OC_6H_4CH_3)_6$ показывает, что они также принадлежат к ромбо-призматическому классу $2/m$ моноклинной сингонии, причем ось c совпадает с прямой соединяющей две вершины „бипирамиды“ (рис. 2). Интересно отметить, что угол между направлениями $[10\bar{1}]$ и $[101]$ равен $90^\circ 56'$, то есть и эти кристаллы псевдотетрагональны. На кристаллах присутствуют грани следующих простых форм: пинакоиды $\{010\}$, $\{101\}$ и $\{10\bar{1}\}$, ромбическая призма $\{011\}$. Грани пинакоида $\{010\}$ очень узкие, поэтому внешний вид кристалла определяется восьмью гранями (два пинакоида и призма) примерно равной величины, что и придает кристаллу „бипирамидальный“ габитус. Моноклинный угол по гониометрическим измерениям равен $101^\circ 44' \pm 25'$.

Для определения размеров элементарной ячейки гексафеноксивольфрама использовались рентгенограммы качания, полученные на камере РК ОП с интервалом качания 15° на неотфильтрованном медном излучении. Период вдоль оси иглы $b = 16,14 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Периоды идентичности вдоль направлений $[101]$ и $[\bar{1}0\bar{1}]$, которые до обработки рентгенограммы КФОР мы приняли за оси a и c , в пределах ошибки опыта совпадают, что также указывает на псевдотетрагональность кристаллов: $I_{101} = I_{\bar{1}0\bar{1}} = 19,67 \pm 0,10 \text{ \AA}$.

Для определения пространственной группы были сняты рентгенограммы КФОР на неотфильтрованном молибденовом излучении с экспозициями по 50 часов. Развертки нулевой и первой слоевой линий при вращении вокруг оси b обладают осью симметрии, развертка же нулевой слоевой линии при вращении вокруг направления $[101]$ обладает двумя взаимно перпендикулярными линиями симметрии, что окончательно доказывает принадлежность кристаллов к моноклинной сингонии.

Среди отражений типа $0k0$ погашены все отражения с $k \neq 2n$, что указывает на наличие винтовой оси 2_1 вдоль оси b ; кроме того, все остальные отражения рентгенограммы $h'k0$ с $k \neq 2n$ очень слабы и, следовательно, $y_w \sim 0,25$ (см. формулу структурной амплитуды). Среди отражений типа $h0l$ погашены все с $h + l \neq 2n$, что означает наличие плоскости скольжения $n(010)$ и совместно с погасаниями в классе $0k0$ однозначно определяет пространственную группу C_{2h}^5 в установке $P2_1/n$. Кроме того, среди отражений типа $h1l$ присутствуют только три и притом слабых отражения с $h + l \neq 2n$. Вместе с чередованием интенсивностей слоевых линий на рентгенограммах качания вокруг $[101]$ и $[\bar{1}0\bar{1}]$ это заставляет предположить псевдоцентрировку (или даже истинную центрировку атомами вольфрама) в грани ac выбранной нами элементарной ячейки.

По кфорограммам типа $h0l$ и $h1l$ были определены периоды a и c и моноклинный угол. Выбранная нами ячейка имеет параметры:

$a = 13,80 \pm 0,06 \text{ \AA}$	Объем ячейки $V = 3126 \text{ \AA}^3$
$b = 16,14 \pm 0,05 \text{ \AA}$	Молекулярный вес $M = 742,6$
$c = 14,01 \pm 0,08 \text{ \AA}$	Плотность $d = 1,5 \text{ г/см}^3$
$\beta = 90^\circ 14' \pm 0^\circ 20'$	Число молекул в ячейке $Z = 4$
	Рентгенографическая плотность $d_p = 1,59 \text{ г/см}^3$

При $Z = 4$ в пространственной группе $P2_1/n$ молекулы занимают общее положение. Псевдотетрагональная ячейка гексафеноксивольфрама псевдоцентрирована в грани ac и $y_w \sim 0,25$.

Периоды ячейки $W(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_6$ также определялись методом качания. Точная ориентировка кристаллов производилась по лауэграммам; по одной из них (первичный пучок вдоль оси b) был промерен моноклинный угол.

Для определения пространственной группы гекса- n -толилоксивольфрама методом КФОР были получены развертки нулевых слоевых линий при вращении вокруг осей a и b . Симметрия рентгенограмм КФОР и качания, а также погасания среди отражений типа $0k0$ при $k \neq 2n$ и $h0l$ при $h + l \neq 2n$ указывают на принадлежность кристаллов к пространственной группе $C_{2h}^5 = P2_1/n$. Усреднение величин параметров,

найденных методом КФОР и качания, приводит к следующим окончательным значениям:

$a = 14,77 \pm 0,05 \text{ \AA}$	Объем ячейки $V = 3792 \text{ \AA}^3$
$b = 17,68 \pm 0,07 \text{ \AA}$	Молекулярный вес $M = 825,9$
$c = 14,91 \pm 0,05 \text{ \AA}$	Плотность $d = 1,4 \text{ г/см}^3$
$\beta = 102^\circ 15' \pm 30'$	Число молекул в ячейке $Z = 4$
	Рентгенографическая плотность $d_p = 1,45 \text{ г/см}^3$

При $Z=4$ молекулы занимают общее положение в ячейке.

Для определения координат атомов вольфрама в структуре $W(OC_6H_5)_6$ были рассчитаны проекции межатомной функции вдоль направлений $[010]$ и $[10\bar{1}]$. При пересчете интенсивностей в структурные факторы были учтены факторы Лоренца и поляризационный, а поправка на поглощение не вводилась. Число независимых отражений измеримой интенсивности для проекции $[010]$ равно 138, а для проекции $[10\bar{1}]$ составляет 111. Расчет проекции межатомной функции вдоль $[010]$ производился по формуле

$$P(xz) = \sum_{h=0}^{m_1} \sum_{l=-m_2}^{m_2} [(F_{h0l}^2 + F_{h0\bar{l}}^2) \cos 2\pi hx \cos 2\pi lz - (F_{h0l}^2 - F_{h0\bar{l}}^2) \sin 2\pi hx \sin 2\pi lz].$$

Независимая область этой проекции $a/4$, c содержит один максимум $W-W$ с координатами $2x_W 2z_W$. Точные значения координат максимума были определены интерполяцией по Бусу [8] и дали следующие координаты атома вольфрама:

$$x_W = -0,008; \quad z_W = 0,080.$$

Расчет проекции межатомной функции вдоль $[101]$ производился по формуле

$$P(x'y) = \sum_{h'} \sum_{k=0}^{m_2} F_{h'k0}^2 \cos 2\pi h' x' \cos 2\pi ky, \quad \text{где } h' = \frac{h-l}{2}.$$

Независимая область этой проекции теоретически должна содержать три максимума $W-W$, но из-за центрировки грани ac атомами вольфрама они сливаются — два друг с другом и третий с нулевым, так что и здесь мы находим только один независимый максимум. Определение положения максимума интерполяцией дало следующие значения координат атома вольфрама:

$$x'_W = 0,074; \quad y'_W = y_W = 0,250.$$

Значение x'_W , рассчитанное по данным проекции ac , равно:

$$x'_W = x_W + z_W = -0,008 + 0,080 = 0,072.$$

Таким образом, ошибка определения координат атома W не превышает $0,02-0,03 \text{ \AA}$. Невыгодное соотношение порядковых номеров ($Z_W=74$, $Z_C=6$) и большое число кристаллографически независимых атомов углерода не позволяло надеяться на обнаружение в проекциях межатомной функции индивидуальных векторов $W-C$.

Для определения координат атомов W в структуре $W(OC_6H_4CH_3)_6$ были рассчитаны проекции межатомной функции вдоль направлений

[010] и [100]. Число независимых отражений типа $h0l$ измеримой интенсивности равно 150, а число отражений типа $0kl$ составляет 147. Расчет велся вполне аналогично расчету для $W(OC_6H_5)_6$.

Независимая область проекции bc в соответствии с теорией содержит три максимума $W-W$ типа: $2y, 2z; 1/2 + 2y, 1/2; 1/2, 1/2 + 2z$. Определение их координат интерполяцией дало следующие значения:

$$y_w = 0,0836 \pm 0,0005;$$

$$z_w = 0,0881 \pm 0,0001.$$

Единственный максимум $W-W$ типа $2x \cdot 2z$ проекции ac дал следующие значения координат: $x_w = -0,030; z_w = 0,090$.

Так как тяжелый атом вольфрама должен обуславливать знаки подавляющего числа структурных амплитуд, мы определили знаки для $W(OC_6H_5)_6$ по координатам атома вольфрама, найденным из проекций межатомной функции. Расчет производился по формулам:

$$F_{h0l} = 2 \sum_{i=1}^N f_i \cos 2\pi(hx_i + lz_i);$$

$$F_{h'k0} = 4 \sum_{i=1}^N f_i \begin{cases} \cos 2\pi h'x'_i \cos 2\pi ky_i & \text{при } h' + k = 2n, \\ -\sin 2\pi h'x'_i \sin 2\pi ky_i & \text{при } h' + k \neq 2n, \end{cases}$$

где суммирование ведется по атомам одной молекулы. Найденные знаки были использованы для расчета проекции электронной плотности вдоль направлений $[10\bar{1}]$ и $[010]$ для $W(OC_6H_5)_6$.

Полученные результаты приведены на рис. 3 и 4. В обеих проекциях, помимо высоких максимумов, отвечающих атомам вольфрама, выявлены положительные области, в которых должны располагаться легкие атомы. Как показывает рис. 4, проекция ac обладает псевдоцентрировкой. Координаты атома вольфрама, определенные интерполяцией, имеют следующие значения: проекция ac : $x_w = -0,008; z_w = 0,081$; проекция $a'b$: $x'_w = 0,071, y_w = 0,250$. Таким образом, координаты имеют ошибку не более 0,002 и хорошо совпадают с результатами проекций межатомной функции. Ввиду неудобной "шароподобной" формы молекулы (см. ниже) проектирование ее в любом направлении приводит к многочисленным наложениям легких атомов. Поэтому ожидать разрешения отдельных легких атомов в проекциях электронной плотности не приходится.

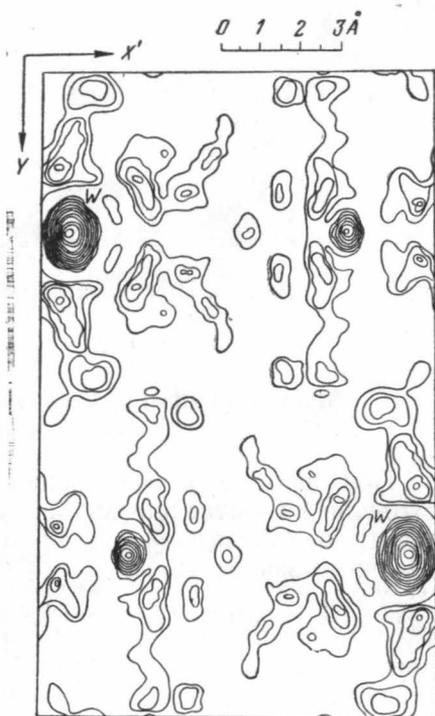


Рис. 3. Проекция электронной плотности $W(OC_6H_5)_6$ вдоль $[10\bar{1}]$

Результаты расчета проекций электронной плотности W ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$)₆ на грани ac и bc приводят к следующим координатам атома вольфрама, определенным интерполяцией: $x_W = -0,027$; $y_W = 0,085$, $z_W = 0,088$ (проекция ac) и $0,087$ (проекция bc).

Эти значения также хорошо совпадают с полученными из проекций межатомной функции.

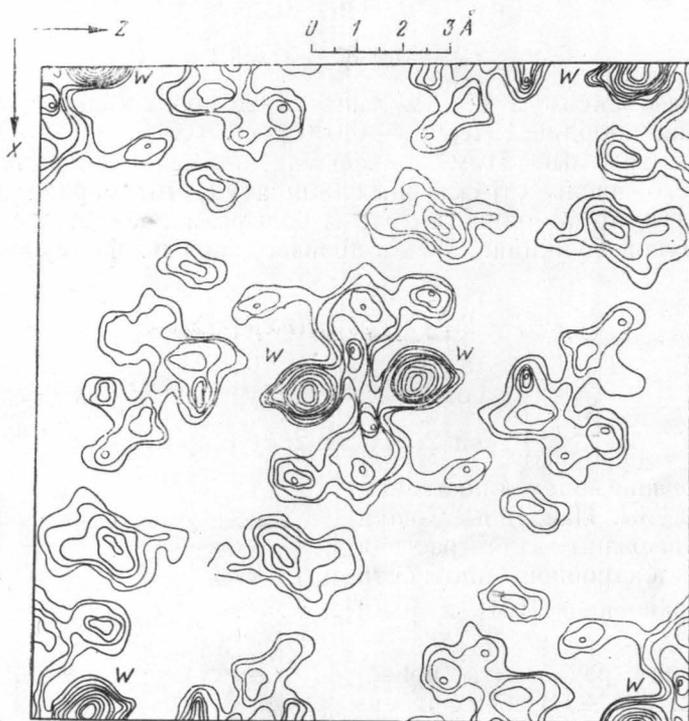


Рис. 4. Проекция электронной плотности W (OC_6H_5)₆ вдоль $\{010\}$

Анализ конфигураций молекул исследуемых объектов и расположения их в кристалле

При анализе конфигурации молекул гексафеноксивольфрама мы исходили из октаэдрической валентной конфигурации атома шестивалентного вольфрама. Для длин связей были приняты следующие табличные значения:

$$W - O = 1,91 \text{ \AA}, \quad O - C = 1,43 \text{ \AA}, \quad C - C = 1,40 \text{ \AA}, \quad C - H = 1,08 \text{ \AA}.$$

Теоретически валентный угол кислорода $C - O - C$ должен составлять 90° , но в данном случае он несомненно увеличен из-за пространственных затруднений (см. ниже); мы приняли его равным 110° .

Повороты феноксигрупп вокруг одинарной связи $W - O$ и повороты фенильных ядер этих групп вокруг связей $C - O$ удобно описывать в прямоугольной системе координат, оси которой совпадают с направлениями связей $W - O$ (рис. 5). Угол поворота вокруг связи $W - O$ обозначим через φ , а угол поворота вокруг связи $C - O$ через ω .

За исходное положение фенокси группы и ее фенильного ядра ($\varphi = \omega = 0$) примем такое, при котором все атомы фенокси группы располагаются в плоскости xOz принятой системы координат. При поворотах вокруг одинарных связей на углы φ и ω координаты атомов фенокси группы преобразуются по формулам:

$$x = 0,342x_0 - 0,940z_0 \cos \omega + 1,91;$$

$$y = -0,940x_0 \sin \varphi - 0,342z_0 \cos \omega \sin \varphi + z_0 \sin \omega \cos \varphi;$$

$$z = 0,940x_0 \cos \varphi + 0,342z_0 \cos \omega \cos \varphi + z_0 \sin \omega \sin \varphi.$$

Допустимые значения φ устанавливаем, подсчитывая расстояние $d = C_1 - O'$ между „ключевым“ атомом фенильного ядра и атомом O соседней фенокси группы (рис. 6):

φ°	0	10	20	30	40	45
$d, \text{ \AA}$	2,56	2,58	2,62	2,70	2,79	2,84

При дальнейшем увеличении угла φ расстояние d увеличивается, но зато начинает сокращаться расстояние до атома O другой сосед-

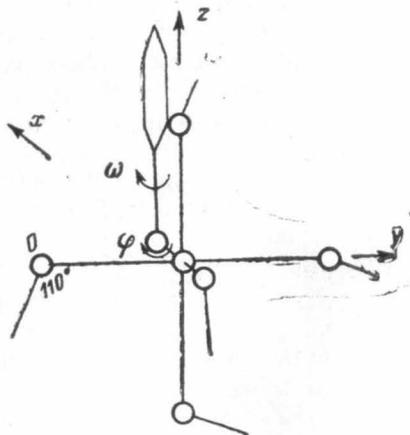


Рис. 5. Собственная система координат молекулы $W(O_2C_6H_5)_6$. Показано только одно фенильное ядро

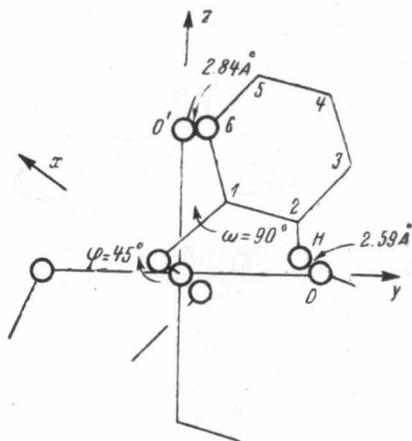


Рис. 6. Оптимальная ориентировка фенокси группы в молекуле $W(O_2C_6H_5)_6$

ней фенокси группы. Оптимальным является значение $\varphi = 45^\circ$, при котором $C_1 - \dots - O' = C_1 - \dots - O'' = 2,84 \text{ \AA}$, где O' и O'' — атомы кислорода двух соседних фенокси групп. Однако и в этом случае расстояние $C - \dots - O$ оказывается меньше суммы межмолекулярных радиусов: $R_C + R_O = 1,72 + 1,36 = 3,08 \text{ \AA}$. Эти пространственные затруднения являются причиной увеличения валентного угла кислорода от 90 до 110° . Отклонение φ от 45° приводит к тому, что пространственные затруднения с одной из соседних фенокси групп уменьшаются, а с другой увеличиваются. Однако мы знаем, что в симметричных молекулах пространственные затруднения, как правило, распределяются равномерно. Поэтому отклонение φ от 45° маловероятно. Для определения

допустимых значений угла ω мы рассчитали расстояние $d = \text{H}_6 \cdots \text{O}'$ (рис. 6):

ω°	0	10	20	30	40	50	60	70	80	85	90
$d, \text{Å}$	1,67	1,39	1,18	1,09	1,15	1,31	1,62	1,93	2,26	2,42	2,59

Поскольку сумма межмолекулярных радиусов $R_{\text{O}} + R_{\text{H}} = 1,36 + 1,17 = 2,53 \text{ Å}$, атомы H_6 и O' не „мешают“ друг другу только при $\omega = 90^\circ \pm 2^\circ$. Поэтому оптимальным будет значение $\omega = 90^\circ$. При найденных значениях $\varphi = 45^\circ$ и $\omega = 90^\circ$ расстояния типа $\text{C}_6 \cdots \text{O}' = 2,77 \text{ Å}$, то есть они сокращены (сумма радиусов $3,08 \text{ Å}$). Однако эти пространственные затруднения относятся к неустрашимым, так как увеличение одного расстояния $\text{C}_6 \cdots \text{O}'$ путем искажения валентных углов приводит к сокращению другого расстояния $\text{C}_6 \cdots \text{O}''$, что невыгодно.

Итак, мы установили ориентировку ($\varphi = 45^\circ$; $\omega = 90^\circ$) одной фенокси-группы по отношению к осям координат молекулы, учитывая только атомы кислорода соседних фенокси-групп. Нетрудно видеть, что в принципе возможно 8 вариантов взаимного расположения двух соседних фенокси-групп при оптимальных значениях φ и ω , однако два из них следует исключить из-за слишком малых расстояний $\text{C}_6 \cdots \text{C}'_6 = 1,23 \text{ Å}$ вместо $2R_{\text{C}} = 3,44 \text{ Å}$.

Если перейти теперь к рассмотрению взаимной ориентировки шести фенокси-

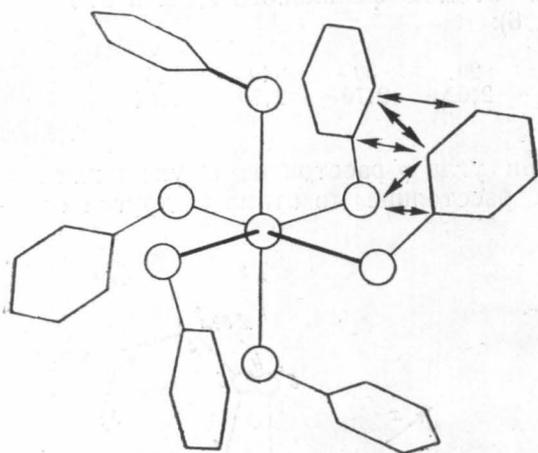
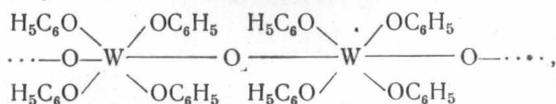


Рис. 7. Оптимальная конфигурация молекулы $\text{W}_6(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$. Стрелками указаны „неустрашимые“ пространственные затруднения

групп, то из многочисленных возможностей (около 40) следует отбросить все те конфигурации, в которых хотя бы одна пара соседних фенокси-групп ориентирована по невыгодным вариантам. Оказалось, что из всех возможных конфигураций, этому условию удовлетворяет лишь одна. Эта модель молекулы с минимальными пространственными затруднениями показана на рис. 7. Она имеет симметрию $\bar{3}$, то есть обладает центром симметрии и, следовательно, не должна обнаруживать дипольного момента. В то же время Б. А. Арбузов нашел для этого соединения $\mu = 2,13 D$. Однако неустрашимого противоречия между измерениями Б. А. Арбузова и найденной нами конфигураций молекулы нет. Изменение валентного угла кислорода и углов поворота φ и ω на $10-15^\circ$ лишает молекулу центра инверсии и, как показывает расчет, приводит к дипольному моменту порядка $2D$. Пространственные затруднения при этом возрастают очень несущественно.

Все выводы о конфигурации молекулы гексафеноксивольфрама полностью приложимы и к молекуле гекса-*n*-толилоксивольфрама, поскольку периферические *n*-метильные группы не участвуют в пространственных затруднениях.

Найденные конфигурации молекул гексаарилоксивольфрамовых эфиров показывают, что атом вольфрама практически полностью экранирован органическими радикалами (рис. 8). Это, в частности, объясняет неудачу попыток синтеза полимеров типа:



так как пространственные затруднения между феноксигруппами двух соседних атомов вольфрама не допускают образования эфирного мостика $\text{W} - \text{O} - \text{W}$.

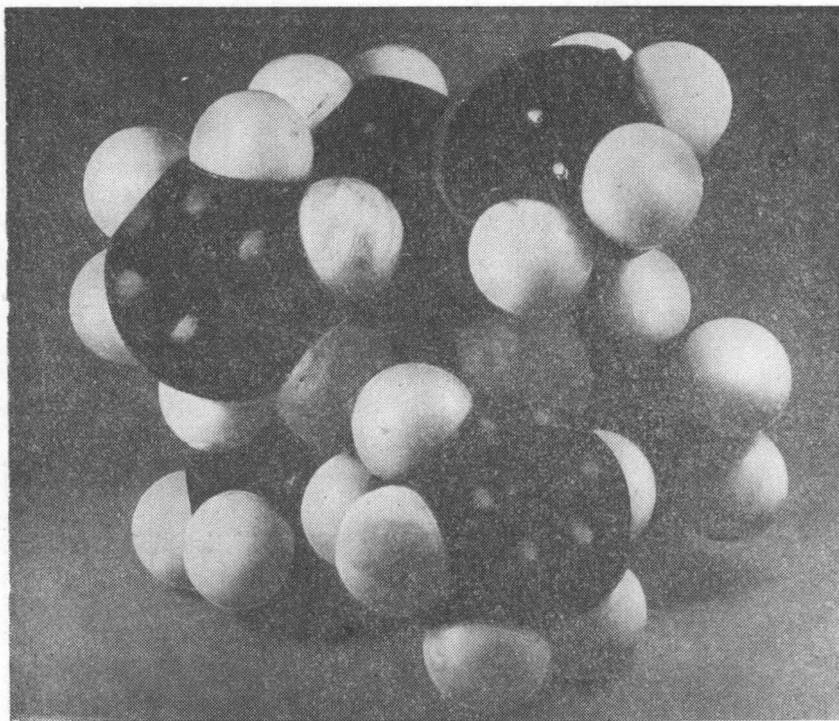


Рис. 8. Вид вдоль оси \bar{z} молекулы $\text{W}_6(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$, построенной посредством межмолекулярных радиусов

Определив конфигурацию молекулы анализом пространственных затруднений и зная координаты ее центра тяжести — атома вольфрама из проекций электронной плотности, можно приступить к установлению полной кристаллической структуры объекта, так как теперь задача сводится к выяснению поворотов известной фигуры с закрепленным центром относительно осей ячейки. Эта задача может быть решена даже без дополнительного эксперимента, а чисто геометрически по расстояниям между атомами соседних молекул. Проведенные нами предварительные расчеты показали полную возможность однозначного решения этой задачи.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам рентгеноструктурной лаборатории ИНЭОС АН СССР

Т. Л. Хоцяновой, К. Ф. Луговой, З. Г. Волковой, В. К. Старостину, В. И. Смирновой и Л. А. Камашкиной за помощь при выполнении работы.

Выводы

1. Проведено гониометрическое измерение кристаллов $W(OC_6H_5)_6$ и $W(OC_6H_4CH_3)_6$; установлено, что они принадлежат к ромбо-призматическому классу $2/m$ моноклинной сингонии.

2. Методами качания и КФОР определены пространственные группы и элементарные ячейки обоих кристаллов:

$$\begin{aligned} &W(OC_6H_5)_6 \\ a &= 13,80 \pm 0,06 \text{ \AA} \\ b &= 16,14 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ c &= 14,01 \pm 0,08 \text{ \AA} \\ \beta &= 90^\circ 14' \pm 0^\circ 20' \\ Z &= 4 \\ &\text{Пр. гр. } P2_1/n \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &W(OC_6H_4CH_3)_6 \\ a &= 14,77 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ b &= 17,68 \pm 0,07 \text{ \AA} \\ c &= 14,91 \pm 0,05 \text{ \AA} \\ \beta &= 102^\circ 15' \pm 30' \\ Z &= 4 \\ &\text{Пр. гр. } P2_1/n \end{aligned}$$

3. По проекциям электронной плотности с точностью $\pm 0,002 - 0,003 \text{ \AA}$ установлены координаты атомов W:

$$\begin{aligned} &W(OC_6H_5)_6 \\ x &= -0,008 \\ y &= 0,250 \\ z &= 0,081 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &W(OC_6H_4CH_3)_6 \\ x &= -0,027 \\ y &= 0,085 \\ z &= 0,088 \end{aligned}$$

4. Геометрическим анализом пространственных затруднений установлена наиболее вероятная centrosymmetricheskaya konfiguratsiya molekul issleduemyykh ob'ektov.

5. Показана возможность полного определения кристаллических структур обоих соединений геометрическим анализом на основании результатов данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Funk N., Baumann W. Z. anorg. und allgem. Chem., **231**, 264, 1937.
2. Арбузов Б. А. и Шавша-Толкачева Т. Г. Изв. АН СССР, ОХН, **614**, 1954.
3. Strukturbericht, **3**, 364, 1933—1935.
4. Strukturbericht, **3**, 377, 1933—1935.
5. Strukturbericht, **2**, 298, 1931—1933.
6. Strukturbericht, **4**, 71, 1936.
7. Strukturbericht, **4**, 88, 1936.
8. Booth A. D. Fourier Technique in organic structure Analysis. Cambridge, 1948.

Поступила в редакцию
16. 6 1958 г.

Кафедра
кристаллографии и кристаллохимии,
Институт элементоорганических
соединений АН СССР