

Kryštalová štruktúra tetrakvano-triamomednatedného komplexu [Cu₂(CN)₂Cu(CN)₂(NH₃)₃]

M. DUNAJ-JURČO, M. A. PORAJ-KOŠIC

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

*Laboratórium kryštalochémie Chemickej fakulty
Štátnej moskovskej Lomonosovovej univerzity, Moskva*

V práci sa uvádzajú čiastočné výsledky úplnej röntgenovej štruktúrnej analýzy tetrakvano-triamomednatedného komplexu.

Cu^I je koordinovaná tetraedricky tromi kyanidovými skupinami a jeden z vrcholov deformovaného tetraédra obsadzuje ďalší atóm Cu^I.

Cu^{II} má koordinačné číslo 6. Vrcholy koordinačného mnohostena — deformovanej štvorcovej bipyramídy — obsadzujú štyri molekuly amoniaku a dve kyanidové skupiny v *cis*-polohe.

Cu^I a Cu^{II} sú medzi sebou pospájané kyanidovými skupinami, ktoré vystupujú ako dvojfunkčné ligandy.

Štruktúra je vrstevnatá. Vrstvy sú navzájom pootočené o 180° a ukladajú sa na seba v smere osi z.

Látka stechiometrického zloženia Cu₃(CN)₄ · 3NH₃ (*I*) sa na úplnú röntgenovú štruktúrnu analýzu vybrala najmä v týchto súvislostiach:

a) Doteraz v prípade koordinačne jednofunkčných ligandov v komplexoch typu CuX₂A₂ sa pripravili len látky s *trans*-usporiadaním ligandov [1, 2]. V súvislosti s riešením otázok izomérie (najmä problému *cis-trans*-izomérie), prípadne existencie Cu^{II} v komplexných zlúčeninách s *cis*-usporiadaním jednofunkčných ligandov [3] sa vyskytla otázka, či prítomnosť medi v rozličných oxidačných stupňoch nebude mať za následok *cis*-usporiadanie jednofunkčných ligandov okolo Cu^{II} (stérické, prípadne iné dôvody).

b) Kyanid, rodanid a jodid mednatý sú veľmi nestále látky, ľahko podliehajúce oxidačno-redukčným zmenám. Existuje však celý rad relatívne stálych mednatých zlúčenín obsahujúcich tieto skupiny. K nim patrí aj látka (*I*). Štruktúrna analýza mala pomocou modelu štruktúry objasniť spôsob stabilizácie väzby Cu—CN. Kyanidová skupina sa môže viazať na meď ako jednofunkčný ligand, mostíkovo ako dvojfunkčný ligand vytvorením jednej, resp. dvoch σ väzieb, prípadne π väzbou za tvorby π komplexu. Objasnením väzbových pomerov v látke (*I*) táto práca nadväzuje na práce [4, 5], ktoré sledujú otázky redoxných premien vo vnútornej koordinačnej sfére z hľadiska vzájomného vplyvu ligandov.

c) V komplexoch, v ktorých je viazaná len Cu^{II} s jednofunkčnými ligandmi, je typickým koordinačným mnohostenom vytiahnutá tetragonálna bipyramída. V obdobných komplexoch Cu^I je typickým koordinačným mnohostenom

tetraéder. Štruktúrna analýza mala ukázať, či prítomnosť rôzneho oxidačného stupňa medi bude mať vplyv na tvar týchto typických koordinačných mnohostenov.

Dosiaľ je veľmi málo údajov o štruktúrach látok s rôznym oxidačným stupňom medi [6, 7], ktoré by mohli dať odpoveď na uvedené otázky. V tejto súvislosti úplná röntgenová štruktúrna analýza látky (I) je príspevkom ku stereochemii komplexných zlúčenín medi.

Experimentálna časť

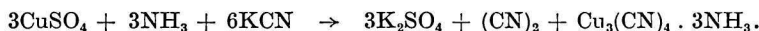
Príprava kryštálov

Komplexnú zlúčeninu (I) dávnejšie pripravili viacerí autori podľa rozličných postupov. V práci [8] sa hovorí o troch zlúčeninách tohto typu, líšiacich sa sfarbením aj zložením. Sú to tieto látky: fialové kryštály zloženia $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 2\text{NH}_3$, zelené kryštály zloženia $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 3\text{NH}_3$, modré kryštály zloženia $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

Pretože postupmi uvedenými v [8] na prípravu zelených kryštálov vznikajú len jemné priehľadné lístočky, bolo potrebné na získanie kryštálov vhodných pre štruktúrnú analýzu modifikovať spôsob prípravy takto: Zmiešal sa 1 M vodný roztok síranu mednatého s koncentrovaným roztokom hydroxidu amónneho a 2 M roztokom kyanidu draselného v uvedenom poradí tak, aby molárny pomer bol:



V sústave prebiehajú oxidačno-redukčné zmeny, ktoré sa sumárne dajú vyjadriť rovnicou



Nadbytok amoniaku sa v porovnaní so stechiometrickou rovnicou dáva preto, lebo koncentrácia amoniaku v sústave nepriamo úmerne ovplyvňuje rýchlosť vylučovania kryštálov z roztoku a tým aj ich veľkosť a tvar. Asi po štyroch hodinách sa z roztoku odfiltroval prvý podiel jemných zelených platničiek. Z kryštalizačného roztoku sa po troch dňoch vylúčili hranolčekovité kryštálíky, ktoré sa potom snímkovali.

Jednotlivé zložky sa v látke (I) stanovili takto:

Meď: Látka (I) sa destilovala so zriedenou kyselinou dusičnou. V destilačnom zvyšku sa meď stanovila gravimetricky oxínom.

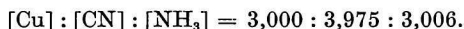
Amoniak: Stanovil sa destilačne s KOH.

Kyanidy: Stanovili sa ako uhlík a dusík elementárnou organickou analýzou.

Pre $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 3\text{NH}_3$ ($M = 345,8$)

vypočítané:	55,12 % Cu,	14,77 % NH_3 ,	30,10 % CN;
zistené:	55,10 % Cu,	14,80 % NH_3 ,	29,90 % CN.

Z uvedených výsledkov vyplýva tento stechiometrický pomer jednotlivých zložiek:



Zloženie kryštálov sa v priebehu času nemenilo.

Výsledky röntgenovej štruktúrnej analýzy

Kryštály sa snímkovali pomocou $\text{CuK}\alpha$ žiarenia. Získali sa Weissenbergove a Guinierove snímky. Mriežkové konštanty vypočítané pomocou Guinierových snímok sú:

$$a = 12,674 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad b = 12,242 \pm 0,005 \text{ \AA}, \quad c = 14,577 \pm 0,006 \text{ \AA}.$$

V smere [010] sa nasnímkovali vrstevnice $h0l$ — $h7l$. Okrem toho sa ešte nasnímkovali vrstevnice $0kl$, $2kl$, $3kl$ a $hk0$. Kryštály patria do ortorombickej sústavy. Pre prítomné reflexie sa zistili tieto podmienky:

Z reflexov typu hkl sú prítomné tie, pre ktoré platí $k + l = 2n$.

Z reflexov typu $hk0$ sú prítomné tie, pre ktoré platí ($k = 2n$).

Z reflexov typu $h0l$ sú prítomné tie, pre ktoré platí ($l = 2n$).

Z reflexov typu $0kl$ sú prítomné tie, pre ktoré platí $k = 2n$ ($l = 2n$).

Z reflexov typu $h00$ sú prítomné všetky.

Z reflexov typu $0k0$ sú prítomné tie, pre ktoré platí ($k = 2n$).

Z reflexov typu $00l$ sú prítomné tie, pre ktoré platí ($l = 2n$).

Podľa uvedených pravidiel sú možné tieto priestorové grupy symetrie: $Ab2m$ alebo $Abm2$ ako necentrosymetrické a $Abmm$ ako centrosymetrická [9]. Trojrozmerné rozdelenie Pattersonovej funkcie sa dalo interpretovať len pre jednu z uvedených priestorových grúp, a to pre $Abm2$.

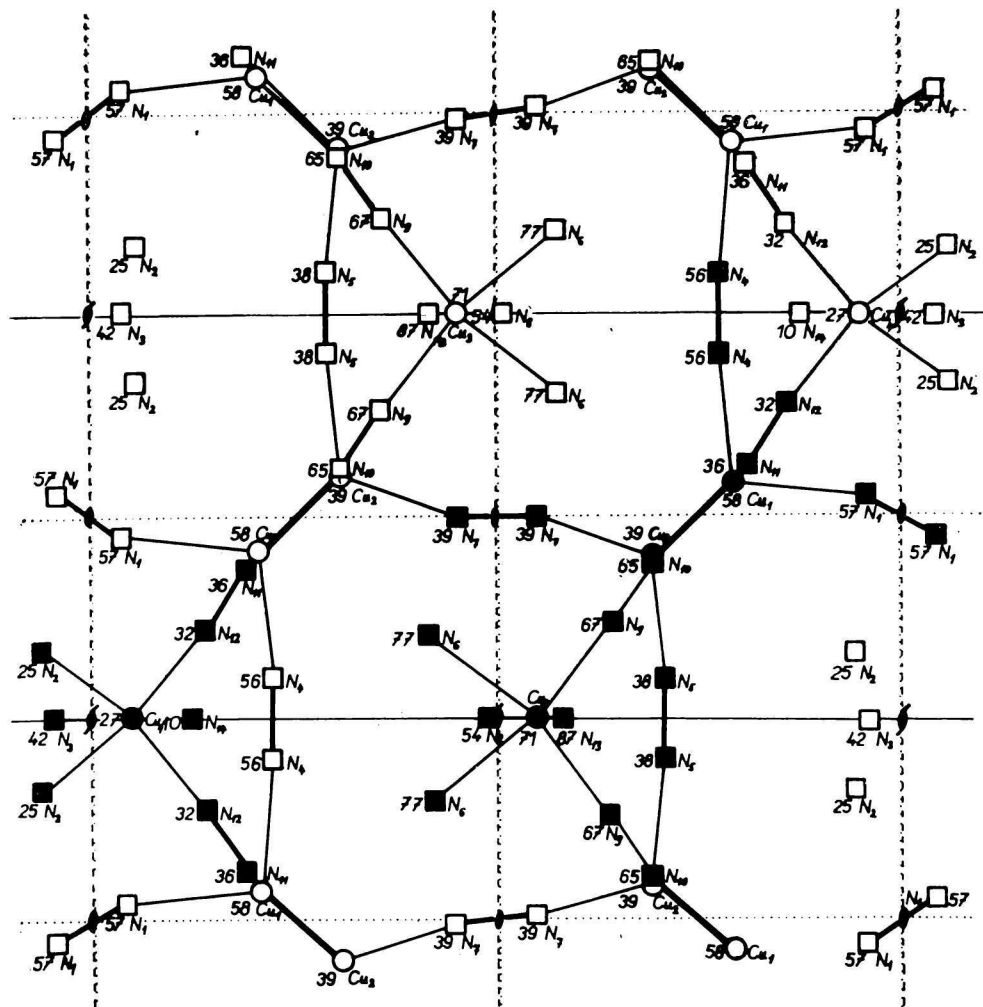
Nameraná hustota kryštálov je $\rho_{(\text{exp})} = 2,047 \text{ kg/l}$. Vypočítaná hustota je $\rho_{(\text{rig})} = 2,030 \text{ kg/l}$. V základnej bunke je 8 vzorcových jednotiek.

Sčernania jednotlivých reflexií sa merali registračným mikrofotometrom „Zeiss“. Tieto sa korigovali na nelineárnu závislosť logaritmu sčernania od expozície a na Lorenzov — polarizačný faktor. Absorpčný faktor sa zanedbal ($\mu \cdot R = 1,09$). Pri výpočtoch Pattersonovej funkcie a funkcie elektrónovej hustoty sa pracovalo so 462 nenulovými reflexiami vrstevníc $h0l$ — $h7l$, privedenými na jednotnú stupnicu pomocou vrstevnice $3kl$.

Riešenie štruktúry

Pri riešení sa použila metóda ťažkého atómu. Rozloženie Pattersonovej funkcie a elektrónová hustota sa vypočítali trojrozmernovo. Vychádzalo sa z Pattersonovej funkcie počítanej pre časť základnej bunky s $a = 60/120$, $b = 60/120$, $c = 60/120$ s krokom $2/120$ pozdĺž všetkých troch osí. Z takto vypočítanej Pattersonovej funkcie sa lokalizovali atómy Cu. V priestorovej grupe $Abm2$ atómy medi obsadzujú dve všeobecné osemnásobné polohy (Cu_1 a Cu_2 na obr. 1) a dve špeciálne štvornásobné polohy na rovine súmernosti m (Cu_3 a Cu_4 na obr. 1). Zadaním týchto štyroch symetricky nezávislých atómov medi sa počítalo rozloženie elektrónovej hustoty pre časť základnej bunky s $a = 120/120$, $b = 30/120$ a $c = 60/120$ pre priestorovú grupu $Abm2$ s krokmi $2/120$ pozdĺž všetkých troch osí. Z takto vypočítanej funkcie $\rho(xyz)$ sa lokalizovali všetky skupiny CN a všetky molekuly amoniaku. Vysoká symetria štruktúry nedovolila pracovať so všetkými tromi druhmi atómov (Cu, N, C). Ako vidieť na obr. 1, dvojnásobná os prechádza kolmo na spojnicu uhlíka a dusíka v skupine CN a zmazáva rozdiel medzi N a C. To isté robí aj rovina súmernosti m , ktorá viaže atómy dusíka a uhlíka kyanidovej skupiny do jedného pravidelného systému bodov. Pri výpočtoch elektrónovej hustoty sa potom pracovalo len s dvoma druhmi atómov (Cu, N). Po zadaní potrebného počtu

atómov do výpočtu elektrónovej hustoty v súhlase so vzorcovou jednotkou $\text{Cu}_2(\text{CN})_4 \cdot 3\text{NH}_3$ sa zistilo, že je nevyhnutné obsadiť ešte dve štvornásobné polohy na rovine súmernosti m molekulami amoniaku a doplniť tak koordinačné číslo pri obidvoch Cu^{II} (Cu_3, Cu_4 na obr. 1) na 6. Ďalej sa počítala funkcia elektrónovej hustoty so zadaním 8 molekúl amoniaku na základnú bunku navyše. Po umiestení všetkých atómov do základnej bunky v súhlase so vzorcovou jednotkou $\text{Cu}_2(\text{CN})_4 \cdot 4\text{NH}_3$ sa pristúpilo k vypresneniu štruktúry metódou najmenších štvorcov. Vypresňovali sa tieto parametre:



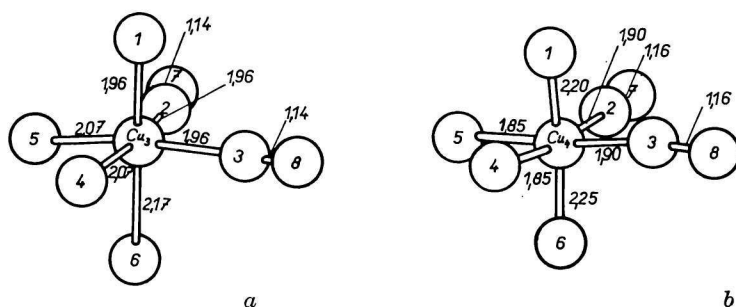
Obr. 1. Projekcia (001) nekonečnej „skladanej“ roviny. Čísla vedľa značiek jednotlivých atómov udávajú výšku nad rovinou (001) prechádzajúcou počiatkom v stodvadsatinách mriežkovej konštanty c .

Čierne symboly pre atómy sú totožné s atómami nakreslenými na obr. 2a, 2b a 3a, 3b.

- všeobecná stupnicová konštanta K ,
- stupnicové konštanty jednotlivých vrstevníc K_L ,
- všeobecný teplotný faktor B ,
- súradnice atómov x_j y_j z_j ,
- individuálne izotropné teplotné faktory u_j .

Po vypresnení všetkých uvedených parametrov R faktor bol 17,9 %.

Funkcia elektrónovej hustoty počítaná už s vypresnenými parametrami ukázala, že maximá zodpovedajúce molekulám amoniaku okolo Cu_3 , ktoré sú vzhľadom na skupiny CN v *cis*-polohe, vychádzajú len s polovičnou výškou než všetky ostatné atómy dusíka v tejto štruktúre (obr. 1, obr. 2a — polohy 4, 5). V porovnaní s Cu_3 všetky maximá okolo Cu_4 vychádzajú približne o rovnakej výške (obr. 1 a obr. 2b).



Obr. 2. Celková koordinácia okolo Cu^{II} .

Čísla označujú medziatómové vzdialenosti v Å.

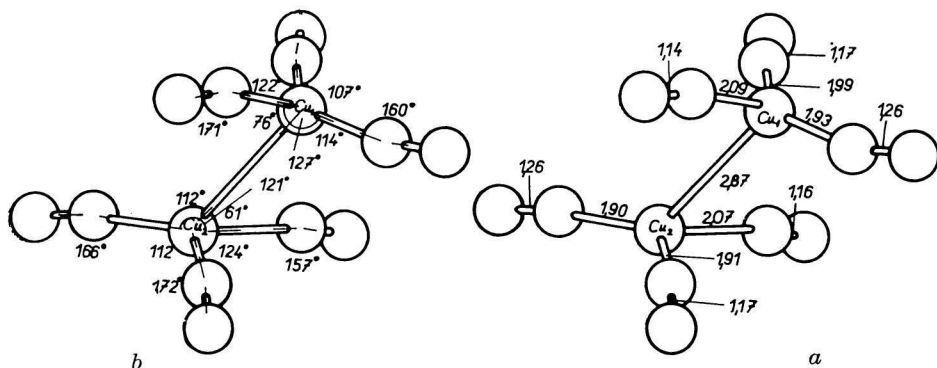
a) koordinácia okolo Cu_3 ; b) koordinácia okolo Cu_4 .

Opis štruktúry

Koordinálny mnohosten okolo Cu^{I} je silne deformovaný tetraéder, v ktorého troch vrcholoch sú kyanidové skupiny a štvrtý obsadzuje ďalší atóm Cu^{I} za tvorby väzby $\text{Cu}^{\text{I}}-\text{Cu}^{\text{I}}$. Obr. 3a, 3b ukazuje celkovú koordináciu okolo Cu^{I} s príslušnými vzdialenosťami, resp. uhlami medzi vzájomne sa viažúcimi atómami. Podobná koordinácia okolo Cu^{I} sa zistila aj v látke $\text{KCu}_2(\text{CN})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10].

Cu^{II} má koordináčne číslo 6 a jeho koordinálny mnohosten je deformovaná tetragonálna bipyramída. Dve miesta v koordináčnom mnohostene obsadzujú dve kyanidové skupiny v *cis*-polohe, ostatné miesta sú obsadzované molekulami amoniaku. Obr. 2a, 2b znázorňuje koordináciu okolo Cu_3 , resp. Cu_4 s príslušnými vzdialenosťami medzi vzájomne sa viažúcimi atómami. Uhly medzi jednotlivými väzbami v koordináčnom mnohostene okolo Cu_3 a Cu_4 uvádza tab. 1.

Zistilo sa, že všetky kyanidové skupiny sú viazané mostíkovy. V dôsledku

Obr. 3. Celková koordinácia okolo Cu^{I} .

a) Čísla označujú medziatómové vzdialenosti v Å; b) čísla označujú medziväzbové uhly v stupňoch.

toho sa v rovine (001) tvorí nekonečný rovinný útvar, ktorý je akoby určitým spôsobom „skladaný“ (obr. 1).

Molekuly amoniaku sú viazané len na Cu^{II} .

Cu_4 je koordinovaná štvorcovo planárne dvoma molekulami amoniaku a dvoma kyanidovými skupinami v *cis*-polohe (obr. 2b — polohy 2, 3). Ďalšie dve molekuly amoniaku dopĺňajú koordinačný mnohosten do tetragonálnej bipyramídy.

Cu_3 má v podstate takú istú koordináciu ako Cu_4 . Rozdiel spočíva v rôznych hodnotách vzdialenosti $\text{Cu} - \text{ligand}$. V polohách nachádzajúcich sa vzhľadom na kyanidové skupiny v *cis*-polohe, obsadených molekulami amoniaku, je obsadzovací faktor menší než 1 ($\sim 0,5$). Na to, aby bol koordinačný mnohosten

Tabuľka 1

Medziväzbové uhly okolo Cu_3 a Cu_4

1— Cu_3 —2	96°	1— Cu_4 —2	94°
1— Cu_3 —3	96°	1— Cu_4 —3	94°
1— Cu_3 —4	85°	1— Cu_4 —4	74°
1— Cu_3 —5	85°	1— Cu_4 —5	74°
6— Cu_3 —2	86°	6— Cu_4 —2	88°
6— Cu_3 —3	86°	6— Cu_4 —3	88°
6— Cu_3 —4	93°	6— Cu_4 —4	98°
6— Cu_3 —5	93°	6— Cu_4 —5	98°
2— Cu_3 —3	91°	2— Cu_4 —3	93°
3— Cu_3 —4	97°	3— Cu_4 —4	95°
4— Cu_3 —5	74°	4— Cu_4 —5	81°
5— Cu_3 —2	97°	5— Cu_4 —2	88°
1— Cu_3 —6	177°	1— Cu_4 —6	169°

1. Označenie uhlov je v súhlase s obr. 2a, resp. 2b.

okolo Cu_3 a Cu_4 jednoznačnou tetragonálnou bipyramídou, vzorcová jednotka látky (*I*) by musela byť $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 4\text{NH}_3$.

Chemickou analýzou sa však zistil vzorec štruktúrnej jednotky $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 3\text{NH}_3$, čo je v súhlase aj s výsledkom štruktúrnej analýzy, lebo jednak nie všetky maximá okolo Cu_3 vychádzajú s rovnakou výškou, jednak nameraná hustota kryštálov (2,047 kg/l) je bližšie k hustote vypočítanej pre vzorcovú jednotku $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 3\text{NH}_3$ (2,030 kg/l) než k hustote vypočítanej pre vzorcovú jednotku $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 4\text{NH}_3$ (2,130 kg/l). Ide zrejme o štatistické obsadzovanie najmä *cis*-polôh okolo Cu_3 a Cu_4 molekulami amoniaku. V súhlase s týmto je aj opísaná existencia troch rozličných látok tohto typu, líšiacich sa počtom molekúl NH_3 vo vzorcovej jednotke. Podľa údajov [8] fialové kryštály zloženia $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 2\text{NH}_3$ sú na vzduchu stále a pôsobením amoniaku v závislosti od jeho koncentrácie prechádzajú na zelené zloženia $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 3\text{NH}_3$ alebo až na modré zloženia $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Modré kryštály sú na vzduchu veľmi málo stále, rýchlo strácajú amoniak a prechádzajú na zelené. Podľa úbytku na váhe s časom vo vákuu pri látke (*I*) (meranie magnetických vlastností) možno usudzovať, že ani $\text{Cu}_3(\text{CN})_4 \cdot 3\text{NH}_3$ nie je stály a časť amoniaku sa zo štruktúry uvoľňuje. Pretože nami študovaný objekt sa nachádza v strede medzi dvoma krajnými prípadmi, medzi ktorými pri práškových preparátoch existuje plynulý prechod, môže sa predpokladať štatistické obsadzovanie polôh v koordinačnom mnohostene okolo Cu_3 a Cu_4 (dva NH_3 obsadzujú štyri polohy v koordinačných polyédroch).

Z kryštaloštruktúrneho hľadiska sa štruktúra látky (*I*) skladá zo spomínaných, určitým spôsobom „skladaných“ vrstiev (obr. 1). Vrstvy sú na seba uložené v smere *z* tak, že dve susedné vrstvy sú navzájom viazané operáciou súmernosti 2_1 .

Experimentálne údaje potrebné na výpočet štruktúry tejto látky sa získali na Katedre anorganickej chémie SVŠT v Bratislave. Výpočty sa urobili na elektrónkovom počítačom stroji M-20 vo výpočtovom stredisku Štátnej moskovskej Lomonosovovej univerzity v Moskve s programami vypracovanými pre tento druh výpočtov v matematickom oddelení Ústavu chemickej fyziky Akadémie vied SSSR v Moskve.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАЦИАНО-
ТРИАММОКОМПЛЕКСА ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ
[Cu₂(CN)₂Cu(CN)₂(NH₃)₃]

М. Дунай-Юрчо, М. А. Порай-Кошиц

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Лаборатория кристаллохимии Химического факультета Московского государственного
университета им. Ломоносова, Москва

Была решена структура комплексного соединения меди стехиометрической формулы Cu₃(CN)₄ · 3NH₃. Кристаллы относятся к орторомбической сингонии. Пространственная группа *Abm2*. Параметры элементарной ячейки следующие: $a = 12,67 \text{ \AA}$, $b = 12,24 \text{ \AA}$, $c = 14,57 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц. Структура решалась на основе данных трехмерной функции Паттерсона и функции электронной плотности. Уточнилась методом наименьших квадратов. Конечный *R*-фактор был 17,9 %.

Координационным многогранником около одновалентной меди является сильно деформированный тетраэдр, у которого в трех вершинах находятся цианогруппы, а в четвертой атом одновалентной меди с образованием связи Cu—Cu.

Координационным многогранником около двухвалентной меди является деформированная тетрагональная бипирамида, в двух вершинах которой находятся цианогруппы в *цис*-положении, остальные вершины заняты молекулами аммиака. У атомов двухвалентной меди, молекулы аммиака расположены статистически в *цис*-положении в основании тетрагональной бипирамиды.

Цианогруппы в качестве бифункциональных лигандов связывают Cu^I и Cu^{II} в определенным образом „складчатую“ бесконечную плоскость, параллельную с плоскостью (001).

Структура в целом состоит из таких бесконечных параллельных плоскостей, наложенных друг на друга так, что два соседних слоя связываются операцией симметрии 2₁.

Preložila T. Dillingerová

KRISTALLSTRUKTUR DES TETRACYANO-TRIAMMINKUPFER(I)KUPFER(II)-
KOMPLEXES [Cu₂(CN)₂Cu(CN)₂(NH₃)₃]

M. Dunaj-Jurčo, M. A. Poraj-Košic

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Laboratorium für Kristallchemie der Chemischen Fakultät der Staatlichen Moskauer
Lomonossow-Universität, Moskau

Es wurde die Struktur der Kupferkomplexverbindung der stöchiometrischen Formel Cu₃(CN)₄ · 3NH₃ einer Lösung zugeführt. Die Kristalle gehören zum orthorhombischen System. Die Raumgruppe ist *Abm2*. Die Gitterkonstanten sind: $a = 12,67 \text{ \AA}$, $b = 12,24 \text{ \AA}$, $c = 14,57 \text{ \AA}$. Die Elementarzelle enthält 8 Formeleinheiten. Die Struktur wurde aus

den dreidimensionalen Angaben der Patterson'schen Funktion und aus der Funktion der Elektronendichte gelöst. Es wurde die Methode der kleinsten Quadrate präzisiert. Der End-*R*-Faktor war 17,9 %.

Das Koordinations-Polyeder um das einwertige Kupferatom ist ein stark deformiertes Tetraeder, dessen drei Spitzen durch die Cyanidgruppe, und dessen vierte Spitze durch ein weiteres Atom des einwertigen Kupfers, unter Bildung der Bindung Cu—Cu, besetzt sind.

Das Koordinations-Polyeder um das zweiwertige Kupferatom ist eine deformierte tetragonale Bipyramide, deren zwei Spitzen durch Cyanidgruppen in *cis*-Stellung, und deren übrigen Spitzen durch Ammoniak-Moleküle besetzt sind. Beim zweiwertigen Kupferatome ist die Besetzung der *cis*-Stellung durch Ammoniak-Moleküle in der Basis der tetragonalen Bipyramide statistisch.

Die Cyanidgruppen als Zweifunktionalliganden binden Cu^I und Cu^{II} in eine in gewisser Weise „gefältelte“ unendliche Ebene, parallel mit der Ebene (001).

Die Struktur als ein Ganzes wird aus diesen unendlichen, parallel verlaufenden Ebenen gebildet, die solchermäßen aufeinander liegen, daß zwei benachbarte Schichten durch die Operation der Symmetrie 2_1 verknüpft sind.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Poraj-Košic M. A., *Chem. listy* **55**, 1141 (1961).
2. Poraj-Košic M. A., Bukovska M., *Ž. strukt. chim.* **3**, 38 (1962).
3. Gažo J., *Chem. zvesti* **20**, 212 (1966).
4. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
5. Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 866 (1965).
6. Garaj J., *Seventh International Congress and Symposium on Crystal Growth*. Abstracts of the Communications, Moscow, USSR, 12—21 July 1966, A 148.
- M. Braibanti A., Tiripichio A., *Seventh International Congress and Symposium on Crystal Growth*. Abstracts of the Communications, Moscow, USSR, 12—21 July 1966, A 144.
8. Malmberg E., *Arch. Pharm.* **236**, 248 (1898).
9. *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 1, 125. Kynoch Press, Birmingham 1952.
10. Cromer D. T., Larson A. C., *Acta Cryst.* **15**, 397 (1962).

Do redakcie došlo 12. 8. 1966

Adresa autorov:

Ing. Michal Dunaj-Jurčo, Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.
Prof. M. A. Poraj-Košic, DrSc., Laboratórium kryštalochémie Chemickej fakulty
Štátnej moskovskej Lomonosovovej univerzity, Moskva.