

А. И. БОЛДЫРЕВ, Л. Н. ЕГОРОВА,
А. С. ПОВАРЕННЫХ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ГИДРООКИСЛОВ И ОКСИГИДРАТОВ

Инфракрасные спектры поглощения гидроокислов и оксигидратов существенно отличаются от ИК-спектров соответствующих окислов и представляют собой весьма наглядный пример большого значения этого нового метода для идентификации и диагностики минералов.

Наличие гидроксильно-водородной связи в минералах этого класса — главная причина усложнения их ИК-спектра, что выражается в появлении интенсивных полос поглощения в различных его областях. К настоящему времени уже установлены некоторые общие закономерности в ИК-спектрах соединений с гидроксильно-водородной связью (Колесова, Рыскин, 1959; Накамото, 1966; Dacheille, Roy, 1959; Rundle, Parasol, 1952). Однако ИК-спектрам соответствующих минералов состава $R(\text{OH})_n$ и $\text{RO}_m \cdot (\text{OH})_n$ пока еще было уделено недостаточно внимания, особенно с точки зрения анализа взаимосвязи полос поглощения со структурными данными.

В задачу настоящей работы входило изучение ИК-спектров гидроокислов и оксигидратов, частью совсем не исследованных, с попыткой выяснения связи основных полос поглощения ИК-спектров с кристаллохимией этих минералов. Всего было изучено десять минеральных видов. Все подвергшиеся исследованию минералы были детально проверены рентгенографически; принадлежность их к соответствующим минеральным видам строго установлена.

Исследование проводили на двухлучевом автоматическом инфракрасном спектрофотометре UR-10 (Карл Цейс, ГДР). Образцы готовили прессованием порошков минералов с KBr в таблетки под давлением около $10-12 \text{ т/см}^2$. ИК-спектр поглощения регистрировали в интервале длин волн $2,5-25 \text{ мк}$ ($4000-400 \text{ см}^{-1}$) со скоростью $150 \text{ см}^{-2} \text{ мин}$.

Начнем рассмотрение со слоистых гидроокислов — портландита, брусита и гибсита, в структуре которых расстояния $\text{Me} - \text{OH}$ и $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ постепенно уменьшаются, а прочность связи возрастает (Поваренных, 1966).

ИК-спектр синтетического портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$, изоструктурного с бруситом, характеризуется большой и усложненной полосой поглощения в области $3700-3100 \text{ см}^{-1}$, а также полосами поглощения различной интенсивности в интервалах $1600-1400$, $1200-700$ и $540-400 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, а; табл. 1)¹. При высоком разрешении записи ИК-спектра портландита,

¹ Довольно интенсивная полоса поглощения в области $1600-1400 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектра портландита обусловлена, скорее всего, гидратированностью препарата. Для других минералов она заметно слабее и вызывается собственным поглощением KBr (Huang, Kerr, 1960).

Положение полос поглощения в ИК-спектрах гидроокислов и оксигидратов

Минерал, его формула и местонахождение	Положение полос поглощения, см ⁻¹								
	3600	3200	2100	1600	1100	900	700	600	450
Портландит Ca(OH) ₂ (искусственный)	3710	3360	—	1640	1160	960	750	540	450
	3660	3310		1490	1090	885	730		430
	3540	3110		1420					
Брусит Mg(OH) ₂ (Техас, США)	3820	3460	—	1630	1150	900	—	560	460
	3710	3300		1530					415
				1400					
Гибсит Al(OH) ₃ (Ильменские горы, Урал)	3750	3570	2050	1650	1020	925	770	660	465
	3670	3495		1530	980			535	435
	3630	3435		1415					415
			1395						
Диаспор AlOОН (Косой брод, Урал)	3700	3305	2380	1640	1090	—	760	585	410
		3100	2130	1480	975		680	525	
		3010	1995	1430					
		2940							
Гетит FeOОН (Ахтинское, Урал)	—	3300	—	1640	1080	895	797	625	455
		3130		1400	980			540	420
Бемит AlO(OH) (Красная шапочка, Урал)	3710	3295	2100	1650	1160	—	750	640	410
		3105	1975	1520	1085			570	
				1400				510	
Лепидокрокит FeO(OH) (Гарц, ГДР)	—	3150	1980	1660	1165	910	755	575	405
		2910		1420	1026			535	
Манганит MnOОН (Гарц, ГДР)	—	3420	2650	1650	1290	975	—	600	455
			2060	1400	1160	880		515	
					1125				
				1090					
Литиофорит (Li; Al) MnO ₂ (OH) ₂ (Шнееберг, Саксония)	—	3460	2120	1660	1095	930	740	555	490
				1450	1010	890	720		420
Халькофанит ZnMn ₃ O ₇ (H ₂ O) ₃ (Стерлинг-хилл, США)	—	3410	2370	1630	1190	980	780	625	480
		3330		1530		885	660	540	445
				1425				505	

как было получено Бьюзингом и Морганом (Busing, Morgan, 1958), выявляется тонкая структура основной полосы поглощения (4100—3000 см⁻¹) в которой намечается свыше десяти максимумов (рис. 2). Еще недавно считалось (Уэллс, 1948), что в портландите и брусите не существует гидроксильной связи. Иону ОН приписывалась цилиндрическая симметрия, а слоистые структуры минералов отождествлялись со структурами соответствующих хлоридов и их аналогов. Как показали нейтронграфические исследования (Busing, Levy, 1957), в портландите гидроксил расщеплен на О и Н, причем расстояние О—Н 0,936 Å.

В ИК-спектре брусита Mg(OH)₂ имеется очень узкая, но интенсивная полоса поглощения с пиком 3710 см⁻¹ и несколько слабых спутанных полос: небольшая полоса с пиком 1150 см⁻¹ и широкая полоса поглощения в длинноволновой части спектра (700—400 см⁻¹; см. рис. 1 б; табл. 1). Наши результаты очень близки к данным, полученным Бенеси (Benesi, 1959). Спутанные пики в области главных полос поглощения свидетельствуют, вероятно, о небольшой деформации Mg(OH)₆-октаэдра в слоистой структуре брусита.

ИК-спектр гибсита Al(OH)₃ при общем сходстве со спектрами предыдущих минералов имеет более сложный характер. Три главные полосы поглощения у него несколько шире, чем у портландита и брусита, и составлены из почти равноправных по интенсивности дублетных и триплетных

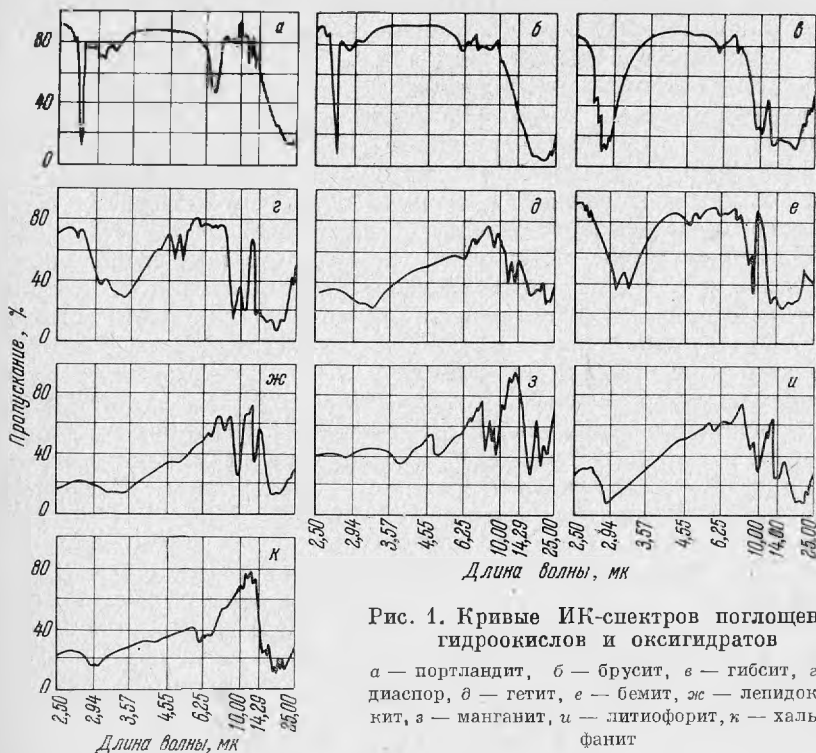


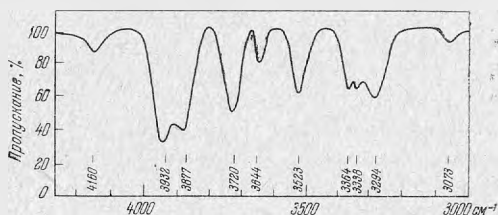
Рис. 1. Кривые ИК-спектров поглощения гидроокислов и оксигидратов

а — портландит, б — брусит, в — гибсит, г — диаспор, д — гетит, е — бемит, ж — леиндокрокит, з — манганит, и — литиофорит, к — халькефанит

ных полос (рис. 1, в; табл. 1), что подтверждается и другими исследователями (Колесова, Рыскин, 1959; Hartert, Clemser, 1956). В слоистой структуре гибсита, во многом отличной от структуры типа брусита, межатомные расстояния в октаэдрах $Al(OH)_6$, так же как и расстояния $O-H-O$, неодинаковы и колеблются в некоторых пределах (Уэллс, 1948; Megaw, 1934). Это и является главной причиной усложнения конфигурации соответствующих полос поглощения.

Кривые ИК-спектров поглощения изоструктурных диаспора $AlO(OH)$ и гетита $FeO(OH)$ заметно отличаются от спектральных кривых гидроокислов, но, пожалуй, еще больше различны между собой (рис. 1, г и д; табл. 1). Это обусловлено прежде всего тем, что оба минерала относятся к оксигидратам, т. е. к соединениям, промежуточным между окислами и гидроокислами. С другой стороны, их цепная структура приводит, как показало рентгенометрическое и нейтронографическое изучение минералов (Busing, Levy, 1958; Норре, 1940), к заметным искажениям правильных межатомных расстояний в октаэдрах MeO_6 , чему в значительной мере способствуют асимметрично расположенные атомы водорода (Busing, Levy, 1958). Кривая ИК-спектра диаспора более богата полосами поглощения, которые к тому же значительно интенсивнее, чем у гетита. Полоса поглощения с дублетным пиком (2130 и 1995 см^{-1}), характерная для диаспора, совсем отсутствует у гетита, что пока не поддается удовлетворительному

Рис. 2. Тонкая структура валентных колебаний в ИК-спектре портландита (по Бьюзингу и Моргану)



объяснению (White, Roy, 1964). Различие в местоположении аналогичных полос у обоих минералов обусловлено кристаллохимическими причинами, о которых будет сказано ниже.

Сходная картина в отношении кривых ИК-спектра наблюдается в известноструктурных слоистых оксигидратах — бемите $\text{AlO}(\text{OH})$ и лепидокроките $\text{FeO}(\text{OH})$, что подтверждается также детальными исследованиями Уайта и Роя (White, Roy, 1964). Кривая ИК-спектра бемита обладает тремя главными полосами поглощения, имеющими в основном дублетный и триплетный характер, которые расположены в диапазонах 3400—3000, 1200—1000 и 750—550 см^{-1} (рис. 1, *е*; табл. 1). На соответствующей кривой лепидокрокита (рис. 1, *ж*) почти совсем отсутствует полоса поглощения коротковолновой области спектра и значительно слабее интенсивность (и соответственно дублетность) двух остальных полос, расположенных в области 1200—1000 и 750—550 см^{-1} . Дублетное и триплетное строение главных полос поглощения этих минералов обусловлено, очевидно, заметным искажением октаэдров $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ и $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$, как это было детально установлено еще давно при расшифровке структуры лепидокрокита (Ewing, 1935) и позже подтверждено Р. Уайкоффом (Wusckoff, 1951).

Кривая ИК-спектра манганита $\text{MnO}(\text{OH})$ близка по конфигурации и местоположению полос поглощения к кривой лепидокрокита, но она значительно более резко выражена максимумами, особенно в длинноволновой части (рис. 1, *з*; табл. 1). Всестороннее исследование структуры манганита, произведенное недавно Дахсом (Dachs, 1963), показало, что октаэдры $\text{Mn}(\text{O}, \text{OH})_6$ довольно существенно искажены, в связи с чем расстояния $\text{Mn} - (\text{O}, \text{OH})$ находятся в пределах 1,87—2,33 Å, а расстояние $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ составляет 2,58 Å.

Кривая ИК-спектра литиофорита $(\text{Li}; \text{Al})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$ также включает три главные полосы поглощения, свойственные этим минералам (рис. 1, *и*; табл. 1). В его слоистой структуре чередуются пакеты, состоящие из MnO_6 - и $(\text{Li}, \text{Al})(\text{OH})_6$ -октаэдров с расстояниями между ними ($\text{O} - \text{H} - \text{O}$), равными 2,76 Å (Wadsley, 1952). Межatomные расстояния в октаэдрах почти совершенно одинаковы ($\text{Al} - \text{OH} = 1,95$ и $1,93$, а $\text{Mn} - \text{O} = 1,93$ и $1,97$ Å), что сказывается на узоре полос поглощения.

Минерал со слоистой структурой — халькофанит $\text{ZnMn}_3\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_3$ имеет характерные особенности. Он включает молекулы координационной воды (Wadsley, 1955) вместо гидроксильных групп OH , что сказывается в местоположении полосы валентных и деформационных колебаний на кривой ИК-спектра (Накамото, 1966; Lucchesi, Glasson, 1956). По конфигурации кривая ИК-спектра халькофанита (рис. 1, *к*) напоминает кривую лепидокрокита и манганита с той лишь разницей, что у халькофанита более четко выражен максимум области 3500—3000 см^{-1} , а также полоса в области 1630 см^{-1} , свойственный всем водным соединениям (Load, Merrifield, 1953; Lucchesi, Glasson, 1956).

Для того чтобы разобраться в особенностях кривых ИК-спектров рассмотренных гидроокислов и оксигидратов и найти в них какую-нибудь закономерность, нужно не только их сравнить одну с другой, но, в первую очередь, с величинами тех кристаллохимических факторов, которые оказывают непосредственное влияние на расположение главных полос поглощения. Наибольший интерес у этих минералов представляют полосы поглощения, связанные с гидроксильно-водородными связями (табл. 1).

Как недавно установлено, одним из важнейших факторов, влияющих на интенсивность и частоту колебаний гидроксильно-водородной связи в ИК-спектре вещества, является длина этих связей, т. е. расстояние $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ (Finch, Lippincott, 1956; Harter, Clemser, 1956; Nakamoto, др., 1955). Рандл и Парасол (Rundle, Parasol, 1952), кажется, были первыми, кто указал на обратную зависимость между длиной гидроксильных связей и длиной волны полосы валентных колебаний этих связей. Бол

Таблица 2

Положение максимумов валентных и деформационных колебаний в гидрокислах и оксигидратах

Минерал, формула	Валентные колебания О—Н, см ⁻¹	Деформационные колебания О—Н, см ⁻¹	Валентные колебания Me—O, OH, см ⁻¹	Межатомные расстояния О—Н—O, Å	Межатомные расстояния Me—O, OH, Å	Электроотрицательность	Атомный вес катиона
Портландит Ca(OH) ₂	3660	1090	540	3,33	2,37	135	40,08
	3310	960	450				
	3110	885	430				
Брусит Mg(OH) ₂	3710	1150	560	3,22	2,09	175	24,31
	3460		460				
	3300		415				
Гибсит Al(OH) ₃	3630	1020	770	3,10	1,73	220	26,98
	3570	980	660				
	3495	925	535				
	3435						
Дипсор AlOОН	2940	1090	760	2,65	1,85 *	220	26,98
		975	585				
Гетит FeOОН	3130	895	625	(2,76) ****	1,98 *	235	55,85
		797	455				
Бемит AlO(OH)	3295	1160	750	2,47	1,80	220	26,98
	3105	1085	640				
			570				
Ленидокрокит FeO(OH)	3150	1165	755	2,71	1,93	235	55,85
	2900	1026	575				
			535				
Манганит MnOОН	3420	1160	600	2,58	1,87 *	260	54,94
		1125	515				
		1090	455				
Литиофорит (Li; Al)MnO ₂ (OH) ₂	3460	1095	720	2,76	1,93	241 **	71,90 ***
		1010	555				
		930	490				
Халькофанит ZnMn ₃ O ₇ (H ₂ O) ₃	3410	1630	625	(2,70) ****	1,90	280 **	230,19 ***
	3330	1530	540				
		1425	505				

* Средние межатомные расстояния.

** Среднее значение электроотрицательности катионов.

*** Суммарный атомный вес катионов.

**** В скобках — расчетные величины межатомных расстояний.

детально и на многих соединениях это положение было доказано Накамото с сотрудниками (Nakamoto a. o., 1955), а также Пиментелем и Седерхольмом (Pimentel, Sederholm, 1956). Таким образом, с постепенным переходом от гидрокислых к водородным связям (т. е. с уменьшением расстояний О—Н—O) полоса валентных колебаний О—Н смещается в область более длинных волн (или, иначе, меньших частот).

Однако приведенное положение справедливо только при прочих равных условиях. В конкретных случаях, где, как правило, равных условий нет, мы сталкиваемся с кажущимся несоответствием этому правилу. В самом деле, это легко проследить на примере указанных выше гидрокислов — портландита, брусита и гибсита, у которых расстояния О—Н—O составляют следующий уменьшающийся ряд: 3,33—3,22—2,90 Å, а максимумы полос валентных колебаний ему не отвечают и соответственно равны 3660—3710—3570 см⁻¹. Следовательно, брусит составляет в этом ряду как бы исключение, да и для гибсита частота колебаний представляется (по сравнению со средней величиной 2,90 Å) слишком высокой (Nakamoto a. o., 1955). Но теперь хорошо известно, что увеличение массы катиона смещает полосы поглощения в область более длинных волн (Колесова, Рыскин, 1959; Накамото, 1966; White, Roy, 1964). По-

этому меньшая масса магния по сравнению с кальцием обуславливает расположение полосы валентных колебаний O—H брусита немного левее, чем у портландита. С другой стороны, повышение валентности и электроотрицательности катиона увеличивает прочность связи Me—O. Это затрудняет растягивающие (валентные) колебания O—H и приводит к смещению полосы поглощения в коротковолновую область ИК-спектра, что характерно для гибсита.

Полосы валентных колебаний O—H в диаспоре и гетите расположены в соответствии с расстояниями O—H—O, хотя и сближены немного, тогда как в бемите и лепидокроките это соответствие нарушено и уже ранее отмечалось (White, Roy, 1964), но не было объяснено. Думается, что в последних двух минералах значительную роль играет слоистый тип структуры, в котором водородно-гидроксильные связи пространственно четко отделены от связей Me—O, OH. Поэтому величины валентных колебаний в бемите 3295 и 3105 см^{-1} вполне соответствуют расстоянию 2,47 Å (Reichertz, Yost, 1946) и находятся в закономерном нисходящем ряду: портландит — брусит — гибсит — бемит. В диаспоре и гетите гидроксильно-водородные связи O—H—O чередуются в структуре со связями Me—O и относительно ослаблены, что приводит к небольшому смещению полос валентных колебаний в область более длинных волн.

Полосы валентных колебаний O—H у манганита и литиофорита выражены (как и у гетита и лепидокрокита) довольно слабо, но уже в соответствии с межатомными расстояниями O—H—O, правда сильно сближенными из-за разницы в массе атомов. Мы полагаем, что в оксигидроокислах, состоящих из атомов с большой массой (Mn и Fe), валентные колебания O—H в значительной мере подавляются, в связи с чем их интенсивность резко уменьшается. Высокие же электроотрицательность и валентность (3 и 4) этих атомов, повышающие прочность связей (в том числе и OH-связей) в структуре, способствуют смещению полосы валентных колебаний O—H в коротковолновую область ИК-спектра. В халькофаните это влияние сказывается особенно отчетливо; дублетные пики валентных колебаний O—H молекул воды у него значительно смещены против нормы влево. Их значения 3410 и 3330 см^{-1} заметно выше, чем у свободной воды (Lucchesi, Glasson, 1956) или льда (Nakamoto a. o., 1955).

Деформационные колебания O—H у рассматриваемых минералов характеризуются диапазоном в пределах 1200—900 см^{-1} (Nakamoto, 1966; Hartert, Glemser, 1956; White, Roy, 1964); обратная зависимость частоты колебания от межатомных расстояний O—H—O здесь также сказывается, хотя и менее отчетливо. Влияние массы атомов для колебаний этого рода немного более заметно, хотя оно и перекрывается изменением прочности связей O—H—O за счет электроотрицательности и валентности катионов. Так, в ряду портландит — брусит — гибсит брусит вновь имеет пик полосы деформационных колебаний в наиболее коротковолновой части ИК-спектра. В парах диаспор — гетит и бемит — лепидокрокит масса атомов также оказывает существенное влияние на колебания и полосы поглощения оксигидроокислов алюминия находятся в более коротковолновой части, чем у их железистых аналогов, несмотря на заметное большие расстояния O—H—O у последних.

У деформационных колебаний O—H более четко проявляется связь с различием в межатомных расстояниях O—H—O, обусловленная искажением координационных полиэдров. Из табл. 2, в которой сведены важнейшие характеристики по частотам различных колебаний ИК-спектра изучаемых минералов и их кристаллохимические данные, видно, что каждому межатомному расстоянию в структуре минерала отвечает определенная частота деформационных колебаний.

В заключение необходимо остановиться на валентных колебаниях Me—O и Me—OH, проявляющихся у гидроокислов и оксигидратов

диапазоне от 750 до 400 см^{-1} (White, Roy, 1964). Здесь мы, естественно, имеем уже прямую зависимость между расстояниями $\text{Me}-\text{O}(\text{OH})$ и длиной волны полосы валентных колебаний, причем влияние массы катионов, как и других упомянутых кристаллохимических факторов, продолжает сказываться и в этом случае. Просмотр и сопоставление величин, помещенных в колонках 4 и 6 (табл. 2), легко доказывает эту монотонную зависимость. Для валентных колебаний $\text{Me}-\text{O}-\text{H}$, как следует из этой таблицы, еще более резко выражена связь длины волны с различием в межатомных расстояниях, обусловленных искажением полиэдров $\text{Me}-\text{O}(\text{OH})$. Эта особенность ИК-спектров — существенное подспорье при изучении минералов с еще не изученной структурой.

За предоставление образцов редких минералов для исследования авторы выражают глубокую признательность профессору Г. П. Барсанову и М. А. Смирновой.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- Колесова В. А., Рыскин Д. И. Инфракрасный спектр поглощения гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$. — Оптика и спектроскопия, 1959, 7, вып. 2.
- Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Изд-во «Мир», 1966.
- Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, изд-во «Наукова думка», 1966.
- Уэллс А. Ф. Строение неорганических веществ. ИЛ, 1948.
- Venesi H. A. Infrared spectrum of $\text{Mg}(\text{OH})_2$. — J. Chem. Phys., 1959, 30, N 3.
- Busing W. R., Levy H. A. Neutron diffraction study of calcium hydroxyde. — J. Chem. Phys., 1957, 26, N 3.
- Busing W. R., Levy H. A. A single crystal neutron diffraction study of diaspor, $\text{AlO}(\text{OH})$. — Acta Cryst., 1958, 11, pt. 11.
- Busing W. R., Morgan H. W. Infrared spectrum of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. — J. Chem. Phys., 1958, 28, N 5.
- Dachille F., Roy R. The use of infra-red absorption and molar refractivities to check coordination. — Z. Krist., 1959, 111, H. 6.
- Dachs H. Neutronen- und Röntgenuntersuchungen am Manganit. MnOOH . — Z. Krist., 1963, 118, N 3—4.
- Ewing F. J. The crystal structure of lepidocrocite, FeOOH . — J. Chem. Phys., 1935, 3, N 2.
- Finch J. N., Lippincott E. R. Hydrogen bond systems: temperature dependence of OH-frequency shifts and OH-band intensities. — J. Chem. Phys., 1956, 24, N 4.
- Hartert E., Glemser O. Ultrarotspektroskopische Bestimmung der Merallsauerstoff-Abstände in Hydroxyden, basischen Salzen und Salzhydraten. — Z. Elektrochem., 1956, 60, N 7.
- Hoppe W. Kristallstruktur von AlOOH (Diaspor) und FeOOH (Nadeleisenerz). — Z. Krist., 1940, 103, H. 2.
- Huang C. K., Kerr P. F. Infrared study of the carbonate minerals. — Amer. Min., 1960, 45, N 3—4.
- Load R. C., Merrifield R. E. Strong Hydrogen Bonds in Crystals. — J. Chem. Phys., 1953, 21, N 1.
- Lucchesi P. J., Glasson V. A. Infrared investigation of bond-water in hydrates. — J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, N 5.
- Megaw H. D. The crystal structure of hydrargillite, $\text{Al}(\text{OH})_3$. — Z. Krist., 1934, 87, N 1—2.
- Nakamoto K., Margoshes M., Rundle R. E. Stretching Frequencies as a Function of Distances in Hydrogen Bonds. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, N 24.
- Pimentel G. C., Sederholm C. H. Correlation of infrared stretching frequencies and hydrogen bond distances in crystals. — J. Chem. Phys., 1956, 24, N 4.
- Reichertz R. P., Yost W. Y. The crystal structure of synthetic boehmite. — J. Chem. Phys., 1946, 14, N 2.
- Rundle R. E., Parasol M. O—H stretching frequencies in very short and possibly symmetrical hydrogen bonds. — J. Chem. Phys., 1952, 20, N 9.
- Wadsley A. D. The structure of lithiophorite $(\text{Al}, \text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$. — Acta Cryst., 1952, 5, pt. 5.
- Wadsley A. D. The crystal structure of chalcophanite, $\text{ZnMn}_3\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. — Acta Cryst., 1955, 8, pt. 3.
- White W. B., Roy R. Infrared spectra-crystal structure correlations. — II. Comparison of simple polymorphic minerals. — Amer. Min., 1964, 49, N 11—12.
- Wyckoff R. W. C. Crystal Structures, v. I—II. N. Y., 1951—1955.