

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 549.73+561.83

О СТРОЕНИИ СЛОЖНЫХ ФТОРАЛЮМИНАТОВ
 ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

При исследовании диаграмм плавкости систем из гексафторалюминатов щелочных металлов [1—3] были обнаружены новые сложные фторалюминаты.

С точки зрения современных квантовохимических предс. авлений возникновение химических связей в них можно представить следующим образом.

При образовании комплексного гексафторалюмината щелочного металла $Me_3(AlF_6)$ в центральном атоме комплекса (AlF_6) , т. е. в атоме алюминия, происходит гибридизация sp^3d^2 . Этим и обуславливается октаэдрическая пространственная конфигурация всей молекулы гексафторалюмината [4]. В атоме алюминия остаются свободными три квантовые орбитали. В процессе взаимодействия двух гексафторалюминатов щелочных металлов, по всей вероятности, свободные квантовые орбитали заполняются парами электронов, которые одновременно осуществляют связь $Al-F$ в молекуле AlF_3 . Возникает нелокализованная химическая связь, благодаря которой образуется комплексное соединение $Me'Me''(AlF_6)$. Подобное объяснение схемы образования сложных фторалюминатов щелочных металлов подтверждается их кристаллической структурой.

По данным И. Наран-Сабо [5], сложные фторалюминаты содержат AlF_6 -октаэдры и более сложные радикалы, возникающие в результате объединения AlF_6 -октаэдров. Единственное исключение составляет криолитонит $Na_3Al_2[(LiF_4)_3]$, имеющий пранатовую структуру с дискретными LiF_4 -тетраэдрами. Однако, кроме атома лития, атом другого щелочного металла не может занять центральное место в комплексе, так как по мере уменьшения склонности центрального атома к устойчивому гибридном. состоянию снижается и устойчивость всего комплексного иона [6]. А в ряду $Li-Na-K-Rb-Cs$ вместе с увеличением размера атома, звиду увеличения энергетического различия соседних орбиталей и уменьшения плотности гибридизируемых облаков, любое гибридное состояние центрального атома становится нехарактерным [6]. Следовательно, в структуре сложных фторалюминатов место центрального атома в комплексном ионе должен занимать атом алюминия, отличающийся склонностью к sp^3d^2 — гибридизации. Именно такой структурой обладают хорошо изученные сложные фторалюминаты $LiK_2[AlF_6]$ и $NaK_2[AlF_6]$ [5].

Во многих случаях координационная формула фторалюмината щелочного металла может не совпадать с эмпирической вследствие возникновения цепей, слоев и каркасов, составленных из связанных между собой общими атомами фтора AlF_6 -октаэдров, что приводит к образованию неорганических полимеров $[\text{Me}'\text{Me}_2'(\text{AlF}_6)]_n$ [7].

Г. Г. БАБАЯН
К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный
университет

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 20, 503 (1967).
2. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, С. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 328 (1970).
3. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, Р. Т. Мкртчян, Арм. хим. ж., 23, 892 (1970).
4. К. Дей, Д. Селбик, Теоретическая неорганическая химия, Москва, 1971, стр. 241.
5. И. Нараи-Сабо, Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969, стр. 257.
6. Н. С. Ахметов, Неорганическая химия, Москва, 1969, стр. 131.
7. Ю. С. Черкинский, Химия полимерных неорганических вяжущих веществ, Ленинград, 1967, стр. 43.