

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Г. ШИРМАЗАН и М. Е. ДЯТКИНА

**НАПРАВЛЕННЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ ДЛЯ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ 6 и 8**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 XII 1951)

С помощью метода, изложенного в предыдущей работе (1), исследованы две новые конфигурации с координационными числами 6 и 8.

При координационном числе шесть  $\sigma$ -связи направлены к вершинам искаженного октаэдра, причем одна тройка связей не эквивалентна другой (симметрия  $C_{3v}$ ).

Для такого расположения  $\sigma$ -орбит получено следующее отнесение атомных и гибридных функций (см. табл. 1).

Таблица 1

Отнесение атомных и гибридных функций для симметрии  $C_{3v}$  при координационном числе 6

	$A_1$	$A_2$	$E$		$A_1$	$A_2$	$E$
$s$	1	0	0	$f_z^2$	1	0	0
$p_x, p_y$	0	0	1	$f_{xz^2}, f_{yz^2}$	0	0	1
$p_z$	1	0	0	$f_z(x^2 - y^2), f_{xyz}$	0	0	1
$d_{z^2}$	1	0	0	$f_x(x^2 - y^2)$	1	0	0
$d_{xz}d_{yz}$	0	0	1	$f_y(x^2 - y^2)$	0	1	0
$d_{xy}d_{x^2 - y^2}$	0	0	1	$\sigma$	2	0	2

Из табл. 1 видно, что данная симметрия может осуществляться при следующих электронных конфигурациях:  $d^3sp^2$ ,  $d^5s$ ,  $f^2dsp^2$ ,  $f^2d^3s$ ,  $f^4ds$  \*. Такое строение, по опубликованным данным, обнаружено при спектроскопическом исследовании у молекулы  $UF_6$  (2).

Исследована также конфигурация с координационным числом 8, в виде трехгранной призмы с двумя лишними атомами над центрами треугольных граней (симметрия  $D_{3h}$ ). Ниже приводится отнесение атомных и гибридных функций для этого расположения  $\sigma$ -орбит (см. табл. 2).

Как видно из табл. 2, возникновение восьми  $\sigma$ -орбит с симметрией  $D_{3h}$  возможно при следующих электронных конфигурациях:  $fd^3sp^3$ ,  $f^3dsp^3$ ,  $fd^5sp$ ,  $f^3d^3sp$ ,  $f^5dsp$ ,  $f^2d^2sp^3$ ,  $f^4sp^3$ ,  $f^2d^4sp$ ,  $f^4d^2sp$ ,  $f^6sp$ ,  $f^2d^3p^3$ ,  $f^4dp^3$ ,  $f^2d^5p$ ,  $f^3d^3p$ ,  $f^6dp$ .

\* Мы не приводим тех электронных конфигураций, отвечающих данной симметрии, которые соответствуют также симметриям  $O_h$  и  $D_{3h}$ . Поскольку группа  $C_{3v}$  является подгруппой групп  $O_h$  и  $D_{3h}$ , линейные комбинации, составленные из таких атомных орбит, отвечают расположению связей с более высокими симметриями  $O_h$  или  $D_{3h}$ .

Отнесение атомных и гибридных функций для симметрии  $D_{3h}$  при координационном числе 8

	$A_1'$	$A_2'$	$A_1''$	$A_2''$	$E'$	$E''$		$A_1'$	$A_2'$	$A_1''$	$A_2''$	$E'$	$E''$
$s$	1	0	0	0	0	0	$f_z^2$	0	0	0	1	0	0
$p_x p_y$	0	0	0	0	1	0	$f_{xz^2} f_{yz^2}$	0	0	0	0	1	0
$p_z$	0	0	0	1	0	0	$f_z(x^2 - y^2) f_{xyz}$	0	0	0	0	0	1
$d_{z^2}$	1	0	0	0	0	0	$f_x(x^2 - y^2)$	1	0	0	0	0	0
$d_{xz} d_{yz}$	0	0	0	0	0	1	$f_y(x^2 - y^2)$	0	1	0	0	0	0
$d_{xy} d_{x^2 - y^2}$	0	0	0	0	1	0	$\sigma$	2	0	0	2	1	1

Таким образом, расположение связей с симметрией  $C_{3v}$  не может осуществиться без участия  $f$ -электронов.

В литературе высказывалось предположение <sup>(3)</sup>, что конфигурацию в виде трехгранной призмы с двумя лишними атомами над центрами треугольных граней имеет ион  $TaF_8^{3-}$  в  $K_3TaF_8$ . Наши данные показывают, что, поскольку атом тантала не имеет  $f$ -электронов, такое строение иона  $TaF_8^{3-}$  мало вероятно.

Авторы выражают искреннюю благодарность проф. Я. К. Сыркину за постоянное внимание и интерес к работе.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
29 VIII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Ширмазан и М. Е. Дяткина, ДАН, 77, 75 (1951). <sup>2</sup> S. H. Bauer, Journ. Chem. Phys., 18, 27 (1950). <sup>3</sup> Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950, стр. 237.