

Л.А. Черненко к.х.н., В.В. Соловьев д.х.н., проф.,
*В.Г. Кременецкий к.х.н., *С.А. Кузнецов д.х.н., проф.
Полтавский национальный технический
университет имени Юрия Кондратюка

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального
сырья им. И. В. Тананаева КНЦ Российская Академия Наук

МЕЖЧАСТИЧНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Nb(V)/Nb(IV) В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В работе [1] на основании результатов экспериментальных измерений было показано, что в расплавах хлоридов щелочных металлов, содержащих небольшие добавки (менее 1 мол%) фторидных либо хлоридно-фторидных комплексов ниобия типа NbF_7^{2-} или $NbClF_6^{2-}$ появляются свободные фтор-ионы. Для получения информации на электронном уровне о том, какие частицы расплава являются электрохимически активными частицами (ЭАЧ), т.е. берут участие в электродных процессах, актуально применение квантовохимического подхода для исследования энергетических, геометрических и зарядовых характеристик.

В данной работе с помощью программы PC Gamess/Firefly методом *ab initio* в базе MINI+nd-funk предпринята попытка квантовохимического изучения механизма образования ЭАЧ в расплавах $(NaCl-KCl)_{эвб}-K_2NbF_7$, содержащих катионы щелочных металлов.

Предварительные проведенные нами квантовохимические расчеты полной энергии частицы $NbClF_6^{2-}$ показали, что образование устойчивого комплекса $NbClF_6^{2-}$ невозможно. В связи с этим представляет интерес рассмотреть вопрос о стабилизации комплексов $NbClF_6^{2-}$ под влиянием катионов щелочных металлов, т.е. провести соответствующие расчеты для частиц $nM^+ \cdot NbClF_6^{2-}$, где $n=1-6$ - число катионов $M^+=Na^+, K^+$ и Cs^+ , входящих в состав внешнесферной (ВС) оболочки ниобия.

Как показали результаты расчетов энергий образования (E_{os}) катионизированных комплексов $nM^+ \cdot NbClF_6^{2-}$ устойчивые частицы обнаружены только для $n=1-5$ (рис.1) [2].

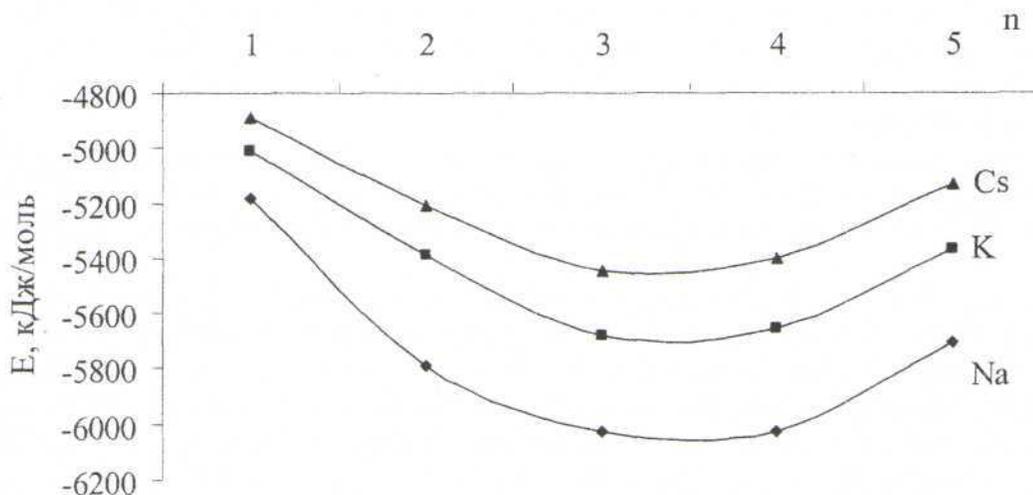


Рисунок 1. – Зависимость энергии образования ВС оболочки (E_{os}) от числа ВС катионов (n) для частиц $nM^+ \cdot NbClF_6^{2-}$