

УДК 544.18.143

© 2014 г. В. В. Соловьев, Л. А. Черненко<sup>1</sup>**ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА РАСПЛАВА НА МЕХАНИЗМ  
ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ**

На основании анализа результатов ab initio квантово-химических расчетов обоснован механизм катион-анионного взаимодействия аниона  $\text{NbF}_7^{2-}$  с катионами в объемной фазе ниобийсодержащих расплавов. Обнаружена специфическая роль внешнесферной катионизации аниона  $\text{NbF}_7^{2-}$ , которая активизирует донорные свойства  $d$ -орбиталей атома Nb, превращая его в потенциальный центр "электронной атаки" в последующих многоэлектронных процессах электровосстановления, лежащих в основе высокотемпературного электрохимического синтеза карбидов ниобия и других соединений из расплавленных солей.

*Ключевые слова:* катион, анион, ниобийсодержащий расплав, объемная фаза расплава, механизм катион-анионного взаимодействия.

**ВВЕДЕНИЕ**

В работах [1, 2] по электрохимическому изучению поведения ниобия на фоне галогенидных расплавов было высказано предположение о металлокомплексном характере электровосстановления аниона  $\text{NbF}_7^{2-}$ , а в [3–9] экспериментальные результаты были обоснованы квантово-химической оценкой возможности образования металлокомплексов аниона  $\text{NbF}_7^{2-}$ . Вместе с тем при проведении электрохимических исследований [1, 2] в качестве фонового электролита применялась эвтектическая смесь K,Na/Cl, катионы которой не обладают ярко выраженными кислотными свойствами, по сравнению, например, с катионами более сильного поляризующего действия ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и др.), которые способны не только обуславливать, но и существенно усиливать электрохимическую активность анионов сложного строения ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{TiF}_6^{2-}$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  и т.д.) [10–19].

Поэтому представляется целесообразным детально изучить возможность образования металлокомплексов по результатам сравнительного квантово-химического исследования взаимодействий  $n\text{M}^{m+} \dots \text{NbF}_7^{2-}$  ( $M = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ ) для  $n = 1-6$ , реализующихся в расплавах соответствующих солей, с обязательной конкретизацией особенностей поляризации аниона  $\text{NbF}_7^{2-}$  под влиянием различного катионного окружения. Такой подход позволяет не только на электронном уровне установить и обосновать механизм взаимодействия аниона  $\text{NbF}_7^{2-}$  с катионами различного удельного заряда, но и дает возможность, как прогнозировать на концептуальном уровне формирование различных по типу и форме электрохимически активных частиц [10],

<sup>1</sup>Scherenko@mail.ru.