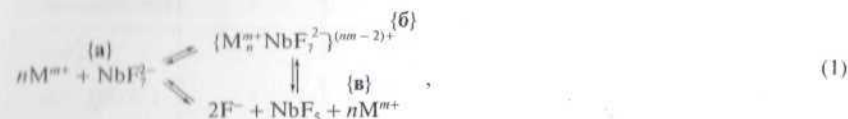


Так как экспериментально катион-анионное взаимодействие возможно изучить введением в расплав катионов различного типа, а теоретически — путем наращивания катионов в координационной оболочке аниона [10], то схематически процесс катион-анионного взаимодействия в ниобийсодержащих расплавах можно представить схемой



где n — порядок реакции по катиону (координационное число); m — заряд катиона.

Таким образом, катион-анионное взаимодействие может приводить либо к образованию поликоординационных металлокомплексов, либо к разрушению аниона непосредственно под воздействием катионов.

Сравнительный анализ рассчитанных величин полных энергий взаимодействий $nM^{m+} \dots NbF_7^{2-}$ и энергий связи (ΔE) анион-катионы, которые определяли пофрагментным методом [23], указал на возможность образования в объемной фазе разбавленного расплава устойчивых катионизированных комплексов вида $\{M_n^{m+} NbF_7^{2-}\}^{(nm-2)+}$ (внешнесферная катионизация) с координационными числами $n = 1-6$ в результате взаимодействия NbF_7^{2-} с однозарядными катионами и $n = 1-3$ с двухзарядными (табл. 3). При последующем увеличении количества катионов в координационной сфере аниона наблюдается тенденция к диссоциации аниона NbF_7^{2-} в соответствии с (1, в) (табл. 3).

По данным расчета значений полной энергии катион-анионных взаимодействий с ростом координационного числа n величина ΔE возрастает по модулю, проходя через максимум для $n = 3$ в случае катиона Li^+ , и для $n = 2$ — катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 3). Последующее увеличение координационного числа приводит к уменьшению величин полных энергий катион-анионных взаимодействий, а при $n = 7$ для катионов Li^+ и $n = 4$ для катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} энергетически “более выгодной” становится диссоциация аниона под воздействием катионного окружения, оставляя неизменным главный результат — образование устойчивых катионизированных частиц $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(nm-2)+}$.

Как известно, с увеличением числа катионов в объемной фазе расплава возрастает химический потенциал, а значит — и тенденция электрохимически активной частицы к выходу из объемной фазы расплава к электроду. Поэтому одной из задач в области катионного катализа является изучение мест атаки аниона катионами с увеличением координационного числа по катиону (n). Как показано выше взаимодействие аниона NbF_7^{2-} , отвечающее абсолютному минимуму полной энергии катион-анионного взаимодействия с одним катионом M^{m+} ($M^{m+} = Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$), происходит по биссектрисе любого торсионного угла аниона NbF_7^{2-} (тридентатное положение катиона). С возрастанием координационного числа по катиону, а также с увеличением удельного заряда катиона наблюдается уменьшение дентантности катионов и образование катионизированных частиц происходит по биссектрисам любых из валентных плоских углов $\langle FNbF \rangle$ (бидентатное (б) положение катионов M^{m+} (рис. 2)). А при наличии избытка катионов, как, например, при $n = 6$ для катионов Li^+ , образование катиони-