

QUANTUM-CHEMICAL VALIDATION OF FORMATION OF STABLE COMPLEX SPECIES
IN MODEL SYSTEM $M_3CrCl_6 + 18MCl$

V. Kremenetsky, S. Kuznetsov

Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, KSC, RAS
Apatity, Murmansk reg., 184209, Russia.

O. Kremenetskaya

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe,
Noethnitzer Str. 40, Dresden, 01187, Germany.

V. Solovyev, L. Chernenko, S. Solijanyk

Poltava National Technical University

Pershotravnevyi prospekt 24, Poltava, 36011, Ukraine. E-mail: Schernenko@mail.ru

The main purpose of this work is quantum-chemical validation of existence in molten alkali metal halides the stable complex species formed by a complex of transition metal and an outer-sphere shell. As an example such model systems as $M_3CrCl_6 + 18MCl$ ($M - Na, K$) are used. Based on these data it was concluded about formation of the stable particles "complex plus outer-sphere shell" in these systems.

Keywords: melts, chloride chromium complex, stable particles.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Известно, что при описании свойств комплексных частиц переходных металлов в расплавах галогенидов щелочных металлов необходимо учитывать влияние внешнего окружения комплексов. При квантовохимических исследованиях такого рода основным подходом является расчет параметров модельных систем, включающих в себя анионный комплекс с внешнесферной (ВС) катионной оболочкой. Однако состав этой сферы выбирается достаточно произвольно. В этой связи возникает задача поиска критериев, позволяющих указать состав доминирующих комплексных частиц в расплаве ГЦДМ (по вторую КС включительно). В данной работе наряду с системой традиционного состава $nM^+ \cdot [CrCl_6]^{3-}$ (I) рассмотрена расширенная система $M_3CrCl_6 + 18MCl$ (II), где $M - Na, K$; n – число ВС катионов в рассматриваемой системе или фрагменте.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. На рис. 1,а приведена зависимость энергии образования внешнесферной катионной оболочки $E_{os}(I)$ в системе I, рассчитанная по соотношению (1):

$$E_{os}(I) = E(S) - E(com) - nE(M^+), \quad (1)$$

где $E(S)$, $E(com)$, $E(M^+)$ – энергии системы I (или аналогичного фрагмента системы II) и свободных комплекса $[CrCl_6]^{3-}$ и катиона M^+ , соответственно. Данный тип зависимости всегда имеет минимум при некотором промежуточном значении n_{min} . Наличие минимума в основном обусловлено возрастанием отгалкивания ВС катионов с увеличением их числа. Состав системы I в точке n_{min} является наиболее устойчивым. В данном случае $n_{min}=4$ для Na и K, ближайший по энергии состав имеет $n=5$. Максимальное число ВС катионов, удерживаемое комплексом хрома в системе I, равно 6.

На рис. 1,б представлена зависимость энергии образования внешнесферной катионной оболочки E_{os} для аналогичных фрагментов системы II. Несмотря на то, что вторая КС здесь содержит 15 катионов в Na-системе и 12 катионов в K-системе, энергетический минимум соответствует $n_{min}=4$ и 5 в Na- и K-системах соответственно, причем, для последней ближайшим по энергии к составу, соответствующему минимуму, является состав с $n=4$, т.е. радикального смещения минимума при переходе от системы I к системе II не произошло. Это объясняет соответствие (на качественном уровне) расчетных параметров, полученных в системах типа I, их экспериментальным аналогам и позволяет рассматривать выводы, основанные на исследовании систем I, в качестве обоснованной первичной оценки.

В отличие от систем типа I в системах II становится возможным прямой расчет энергий взаимодействия внешнесферной оболочки с комплексом и остальной частью системы. Если энергия взаимодействия ВС оболочки с комплексом превышает энергию ее взаимодействия с внешним окружением, можно говорить о наличии в системе такого динамического равновесия, которое обеспечивает существование достаточно стабильных комплексных частиц определенного ВС состава. Необходимые расчетные данные представлены ниже.

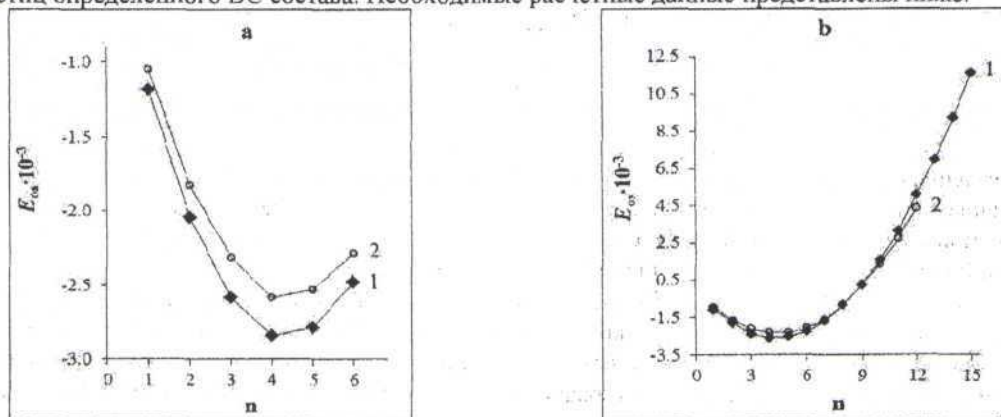


Рисунок 1 – Зависимость энергии образования внешнесферной катионной оболочки E_{os} комплекса $[CrCl_6]^{3-}$