

**Малишев В.В.**

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
просп. Академика Палладина, 32/34, 03142, Киев, Украина.

Проведено квантовохимическое обоснование существования в расплавах галогенидов щелочных металлов устойчивых комплексных частиц, образованных галогенидным комплексом переходного металла и внешнесферной оболочкой. В качестве примера использованы модельные системы  $M_3CrCl_6+18MCl$  ( $M - Na, K$ ). Сделан вывод об образовании в этих системах устойчивых частиц "комплекс + внешнесферная оболочка".

**Ключевые слова:** расплавы, хлоридный комплекс хрома, устойчивые частицы.

**THEORETICAL MODELING OF THE FORMATION OF STABLE COMPLEXES  
IN SYSTEM  $M_3CrCl_6+18MCl$**

**Solovyev V.V., Solyanyk L.A.**

Poltava National Technical University,  
prosp. Pershotravnevyi 24, Poltava, 36011, Ukraine. E-mail: Schemenko@mail.ru

**Gladkiy V.**

Kremenchuk Mykhailo Ostrohradskyi National University  
vul. Pershotravneva, 20, 39600, Kremenchuk, Ukraine.

**Malyshev V.V.**

Institute of General & Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
prosp. Akademika Palladina, 32/34, 03142, Kyiv, Ukraine

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.

**Key words:** 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 ГЦМ (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  $E(S)$ ,  $E(com)$ ,  $nE(M^+)$  – энергии системы I (или аналогичного фрагмента системы II) и свободных комплекса  $[CrCl_6]^{3-}$  и катиона  $M^+$ , соответственно.



Рисунок 1 – Зависимость энергии образования внешнесферной катионной оболочки  $E_{os}$  комплекса  $[CrCl_6]^{3-}$  от числа ВС катионов  $n$ : а - в системе I; б - в системе II; 1- Na, 2- K (кДж/моль)

Данный тип зависимости всегда имеет минимум при некотором промежуточном значении  $n_{min}$ . Наличие минимума в основном обусловлено возрастанием отталкивания 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