

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ЕНЕРГІЇ ЗВ'ЯЗКУ КРЕМНІЮ
В МАРГАНЦЕВОРУДНИХ МАТЕРІАЛАХ І ШЛАКАХ

Ю.С. Пройдак, В.А. Гладких, А.В. Рубан

Український державний університет науки і технологій.
49600, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 4. E-mail: artem_ruban@ukr.net

Проведено експериментальні дослідження з вивчення природи хімічного зв'язку в марганцевосилікатних системах на фотоелектронному спектрометрі ЕС-2402. Встановлено, що зміна енергії зв'язку остовних електронних рівнів атомів елементів підпорядковується загальним закономірностям зміни електронного устрою та хімічних характеристик у межах Періодичної системи елементів. Отримані додаткові дані з енергії хімічного зв'язку кремнію у складних сполуках $MnO-SiO_2$ та $MnO-CaO-SiO_2$. Бібліогр. 15, табл. 2, рис. 6.

Ключові слова: енергія зв'язку, кремній, марганцевосилікатні системи, координаційне число, хімічний зсув, електронегативність

Вступ. Обмежена кількість експериментальних досліджень з вивчення природи хімічного зв'язку в марганцевосилікатних системах [1–6] і полікомпонентність марганцевої мінеральної сировини визначають напрям досліджень.

Вивчення природи хімічного зв'язку кремнію в силікатних системах на основі марганцю проводили шляхом визначення енергії зв'язку остовних електронних рівнів кремнію $E_{зв} Si 2p$ та хімічного зсуву $\Delta E_{зв} Si 2p$. Використовуючи ці параметри, як одні з основних характеристик валентного стану кремній-кисневого мотиву в сполуках, можна робити висновки щодо характеру хімічного зв'язку, який супроводжується перебудовою валентних оболонок атомів і колективізацією електронів.

Виклад основного матеріалу. Дослідження проводили на фотоелектронному спектрометрі ЕС-2402 за методикою [7–11]. В якості об'єкту дослідження використовували модельні зразки $MnO-SiO_2$ та

$MnO-CaO-SiO_2$, які готували шляхом сплавлення оксидів ЧДА в атмосфері аргону, зразки оксидного, карбонатного марганцевих концентратів Нікопольського родовища, шлаків феросилікомарганцю, металевого марганцю та малофосфористого марганцевого шлаку (МФШ) (табл. 1, 2).

Результати досліджень наведені в табл. 2.

Порівнюючи значення енергії зв'язку $2p$ -рівнів і враховуючи її зміни (рис. 1), необхідно відзначити наявність яскраво виражених піків $E_{зв} Si 2p$ для модельних зразків та розмитий характер їх максимумів для шлаків. Це пояснюється присутністю в структурі шлаків безперервної низки трансформацій мотивів від SiO_2 до $[Si_xO_y]^{z-}$. Енергетичні характеристики аніонів $[Si_xO_y]^{z-}$, які утворюються від базового силікат-іона $[SiO_4]^{4-}$, багато в чому визначаються довжиною зв'язку $d(Si-O)$, валентним зусиллям зв'язку (S), які залежать від наявності катіонів модифікаторів M^{n+} з різним значенням

Таблиця 1. Хімічний склад зразків, мас. %

Зразки	MnO	Fe ₂ O ₃ /FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Модельні									
MnO-SiO ₂	54,20	–	45,8	–	–	–	–	–	–
MnO-CaO-SiO ₂	38,00	–	47,5	–	14,50	–	–	–	–
Шлаки									
МФШ	53,66	–/0,3	28,6	5,4	7,60	2,8	0,80	0,20	0,012
Металевого марганцю	17,93	–/0,2	25,2	3,8	45,7	4,3	0,74	0,12	0,018
Феросилікомарганцю	21,16	–/0,2	49,8	9,7	12,90	4,9	0,52	0,16	0,011
Концентрати									
Оксидний	8,10	6,05/–	16,10	2,94	2,71	1,05	1,46	0,62	0,530
Карбонатний	37,70	3,85/–	11,90	2,00	12,10	2,22	0,31	0,22	0,48
Примітка. В оксидному — 57,15 % MnO ₂ та 10,2 % В.П.П.; у карбонатному — 29,6 % В.П.П.									

Ю.С. Пройдак — <https://orcid.org/0000-0001-7380-055X>, В.А. Гладких — <https://orcid.org/0000-0001-5368-055>,
А.В. Рубан — <https://orcid.org/0000-0001-6553-6568>

Таблиця 2. Значення енергій зв’язку ($E_{зв}$) внутрішніх електронних 2p-рівнів кремнію

Зразки	$E_{\text{зв}}$ за піками, еВ					0:Si
	max	1	2	3	4	
Модельні						
MnO–SiO ₂	102,6	–	–	–	–	3,0
MnO–CaO–SiO ₂	102,4	–	–	–	–	3,0
Шлаки						
МФШ	101,6	–	–	103,8	–	4,0
Металевого марганцю	101,6	102,0	–	103,6	–	4,8
Силікомарганцю	102,9	–	102,3	103,7	–	2,7
Концентрати						
Оксидний	103,0	101,6	102,4	103,4	103,7	–
Карбонатний	103,2	101,7	102,5	103,5	103,8	–

n та їх електронегативністю (χ), координаційним числом кисню (КЧ (O)), яке в силікатах змінюється від двох до чотирьох.

Незалежно від характеру зв’язку, тобто чи є цей зв’язок іонним або ковалентним, існує індивідуальна рівноважна відстань $d_{\text{інд}}$ (Si–O) між атомами кремнію та кисню, яка визначається головним чином атомним відношенням Si:O, інакше кількістю Mn^{n+} та їх формальним зарядом. Атоми Mn^{n+} , які знаходяться в безпосередній близькості до атому кисню, який бере участь у зв’язках Si–O, притягує його до себе, являючись конкурентом атому кремнію, та послаблює зв’язок Si–O. Це призводить до подовження зв’язків Si–O. Чим більше кількість зв’язків M–O, які утворюються одним і тим самим атомом кисню, тим вище КЧ кисню у модифікатора М, слабше зв’язок Si–O та довше $d_{\text{інд}}$ (Si–O).

Використовуючи рівняння

$$d_{\text{інд}}(\text{Si}^4\text{--O}) = 0,1579 + 0,0015 \text{ КЧ (O)}, \text{ нм}, \quad (1)$$

знаходимо, що для кремнезему SiO₂ при КЧ (O) = 2 середнє значення $d_{\text{інд}}(\text{Si--O}) = 0,1609 \text{ нм}$, у той час як для одинарних силікатів, які представлені у шлаках силікомарганцю родонітом MnSiO₃ та бустамітом (Ca, Mn)SiO₃ при КЧ (O) = 3 середнє значення $d_{\text{інд}}(\text{Si--O}) = 0,1624 \text{ нм}$ і для ортосилікатів, які представлені у МФШ та шлаках металевого марганцю (тефроїту Mn₂SiO₄) при КЧ (O) = 4, $d_{\text{інд}}(\text{Si--O}) = 0,1639 \text{ нм}$.

Аналогічно впливають на відстань $d(\text{Si--O})$, структурний тип силікат-аніону $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{z-}$, тобто наявність партнерських зв’язків Si–O–M, та кількість вершин елементарного тетраедра, зв’язаних із сусідніми тетраедрами. Встановлено, що зв’язки Si–O^M між атомами кремнію та містковим атомом кисню O^M, який зв’язує два атоми кремнію, в середньому на 0,0025 нм довше зв’язку Si–O^K, між атомом кремнію та кінцевим атомом кисню O^K, який з’єднаний тільки з одним атомом кремнію та модифікатором М, у якого валентність менше, ніж у кремнію. Це характерно для зв’язків у шлаках

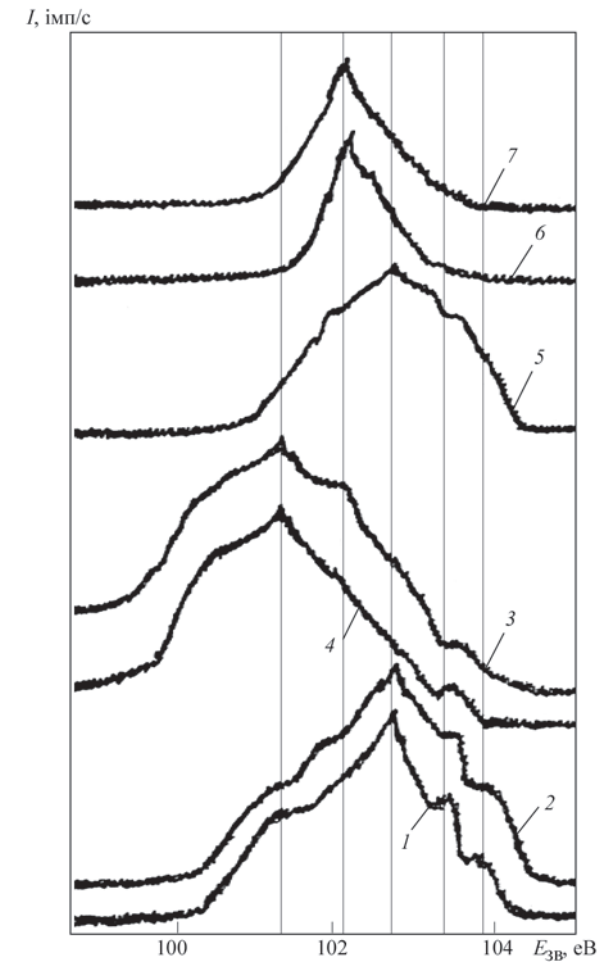


Рис. 1. РФЕ-спектри електронних 2p-рівнів кремнію в кремнієвмісних модельних синтезованих зразках, марганцевих концентратах та промислових шлаках: 1 — оксидний концентрат; 2 — карбонатний концентрат; 3 — малофосфористий шлак; 4 — шлак металевого марганцю; 5 — шлак силікомарганцю; 6 — MnO–SiO₂; 7 — MnO–CaO–SiO₂

металевого марганцю у вигляді кремній-кисневих мотивів $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ у ранкініті $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ або у сполуці $(\text{Ca}, \text{Mg})_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$ при відношенні $\text{O}:\text{Si} = 3,5$. Таким чином, можна констатувати, що зміна енергії зв'язку внутрішніх електронних $2p$ -рівнів кремнію для різних зразків може бути пов'язана зі зміною середньої відстані зв'язків $d(\text{Si}-\text{O})$.

Теоретичний аналіз свідчить, що в більшості силікатних систем кремній має координаційне число 4. Валентне зусилля (S), яке отримує аніон кисню від катіону, згідно з П. Полінгом [1], визначається рівнянням:

$$S = Z/\text{КЧ}, \quad (2)$$

де Z — формальний заряд катіону; КЧ — координаційне число катіону.

В октаедрі сума валентних зусиль складає $4/6$ на кожний зв'язок, а в тетраедрі — $4/4$, що свідчить на користь зв'язків кремнію з киснем у тетраедрах. При цьому довжина зв'язку кисень–кисень в тетраедрі ($0,264$ нм) більше, ніж в октаедрі ($0,250$ нм), в якому сили відштовхування кисень–кисень будуть вище.

Нами обчислена зміна зусилля (S) з ростом координаційного числа (КЧ) катіонів (X^{n+}) при різних значеннях n (рис. 2). Показано, що кремній з усіма атомами, які мають формальний заряд менше чотирьох в системі $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$, буде мати більший зв'язок $\text{Si}-\text{O}$ та займати переважно тетраедричну координаційну позицію.

Таким чином, основні елементи зразків, які досліджені (Mn, Ca, Mg, Al), окрім фосфору, не можуть змінити координаційне число кремнію, тому він буде займати тетраедричну позицію з формуванням тетраедричних оксианіонів $[\text{Si}_x\text{O}_y]^{z-}$ різного аранжування.

При формальному заряді елемента X більше чотирьох зв'язок $X-\text{O}$ в системі $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$ буде набагато сильнішим і кремній може втратити властивість структуроутворювача, як, наприклад, з оксидом фосфору, та перейти в октаедричну позицію з підвищенням КЧ до 6 (SiP_2O_7).

Аналіз робіт [12–15] показує, що існує певна залежність між кристалографічними характеристиками кремнію та електронегативністю (χ) атомів, які входять до складу комплексів $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$. Нами встановлено, що під час утворення силікатів типу MnSi_xO_y з КЧ (Si) = 4 різниця електронегативностей ($\Delta\chi_{\text{O-M}} = \chi_{\text{O}} - \chi_{\text{M}}$) атому кисню (χ_{O}) та атому металу (χ_{M}) має бути більше різниці між киснем і кремнієм ($\chi_{\text{O-Si}} = \chi_{\text{O}} - \chi_{\text{Si}}$). На рис. 3 наведено встановлений нами зв'язок між електронегативністю елементів III періоду та перших десяти елементів IV періоду Періодичної системи та структурною перевагою Si до тетраедричних позицій в системі $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$. Марганець, кальцій, залізо та алюміній,

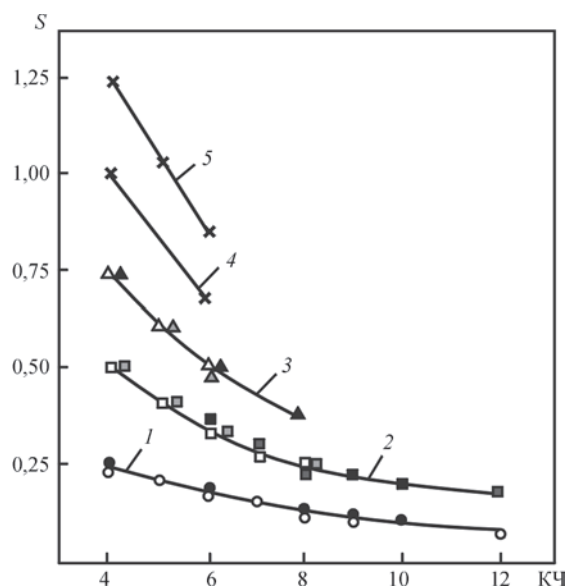


Рис. 2. Зміна валентного зусилля (S) катіонів у різному валентному стані з ростом КЧ по кисню: 1 — ($\circ$ — K^+ , $\bullet$ — Na^+); 2 — ($\square$ — Mn^{2+} , $\blacksquare$ — Ca^{2+} , $\blacksquare$ — Mg^{2+}); 3 — (Δ — Mn^{3+} , $\blacktriangle$ — Al^{3+} , $\blacktriangle$ — Fe^{3+}); 4 — ($\times$ — Si^{4+}); 5 — ($+$ — P^{5+})

як основні складові марганець-вмісної сировини, стабілізують тетраедричну координацію Si.

Таким чином, встановлено, що кремній входить переважно у тетраедричні позиції та має КЧ (Si) = 4 у сполуках $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$, де X — метал (Ca, Mg, Mn, Fe та ін.), в яких $\chi_X < \chi_{\text{Si}}$ (рис. 3). У сполуках $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$, в яких $\chi_X > \chi_{\text{Si}}$ ($X = \text{P}, \text{F}, \text{Cl}, \text{H}$) кремній переважно займає октаедричні позиції з фосфором ($\chi_X = 2,12$), кремній утворює сполуку SiP_2O_7 , з фтором — $[\text{SiF}_6]^{2-}$ ($\chi_{\text{F}} = 4,10$).

Особливе місце займають водень ($\chi_{\text{H}} = 2,15$) і хлор ($\chi_{\text{Cl}} = 3,0$). Ці елементи є каталізаторами для кремнію в сполуках $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$, які сприяють повному або частковому переходу його в октаедричну позицію.

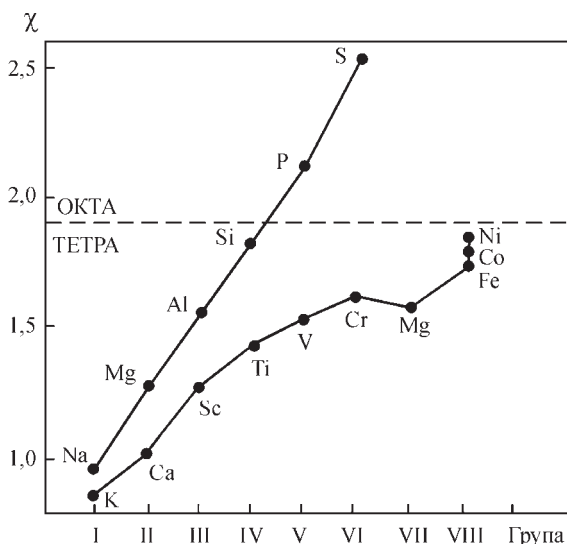


Рис. 3. Структурна перевага кремнію до тетра- і октаедричних позицій у кисневих сполуках типу $\text{Si}-\text{O}-\text{X}$ (X — елементи III та IV періодів Періодичної системи): $\text{F} = 4,10$; $\text{Cl} = 3,0$; $\text{H} = 2,15$; $\text{C}_s = 0,86$

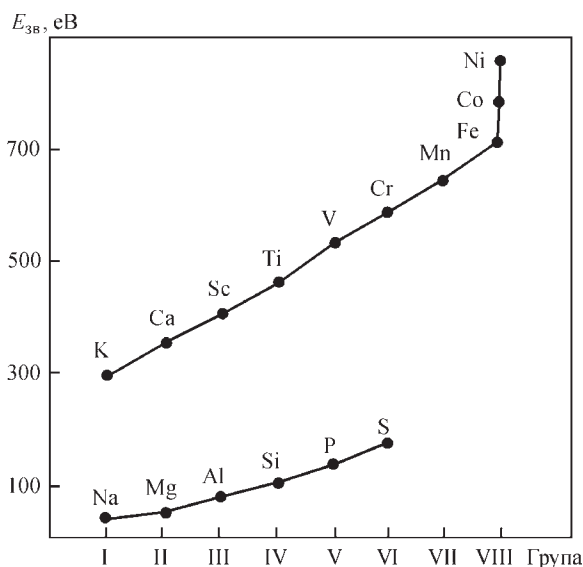


Рис. 4. Зміна енергії зв'язку ($E_{зв}$) основних електронних рівнів елементів III та IV періодів у залежності від їх положення в Періодичній системі

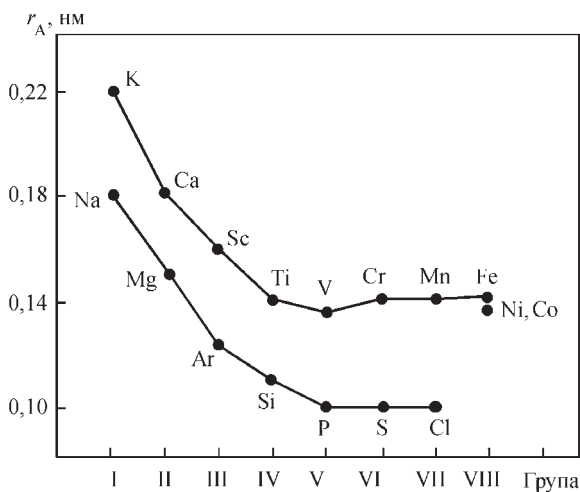


Рис. 5. Зміна радіуса атома (r_A) елементів III та IV періодів у залежності від їх положення в Періодичній системі

Встановлено, що зміна енергії зв'язку основних електронних рівнів атомів елементів підпорядковується загальним закономірностям зміни електронного устрою та хімічних характеристик у межах Періодичної системи елементів (рис. 4). Енергія зв'язку зростає в межах кожного періоду зліва направо та згори вниз у межах однієї групи. Така сама закономірність справедлива для кисневих сполук елементів у вищій ступені окислення [10]. Для складних сполук, таких як силікати, зміна енергії атомів має більш різноманітний характер. Згідно з роботою [10] зміна енергії зв'язку основних електронних рівнів атому при утворенні сполук, інакше хімічний зсув ($\Delta E_{зв}$), добре корелює з величиною радіусу атомів (r_A), які входять до складу сполук (рис. 5) та узгоджуються з Періодичною системою. Радіус атома зростає справа наліво в межах одного періоду та згори вниз у межах однієї групи окремо для перехідних та

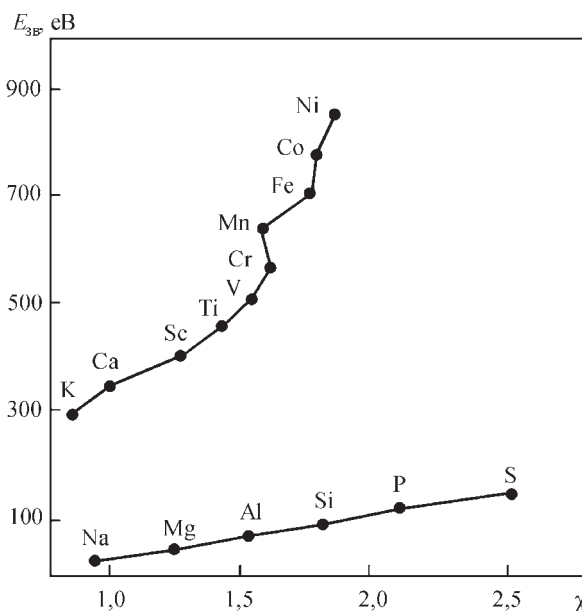


Рис. 6. Взаємозв'язок між енергією зв'язку основного електронного рівня атома ($E_{зв}$) та його електронегативністю (χ) для елементів III та IV періодів Періодичної системи

неперехідних металів. Радіус атома впливає на різноманітність та періодичність ланцюжкових силікатів. Встановлений зв'язок геометричних розмірів, електронних властивостей та енергетичних характеристик ($E_{зв}$) атомів у межах Періодичної системи дуже добре демонструється на рис. 6. У межах кожного III та IV періодів існує чіткий зв'язок між $E_{зв}$ та електронегативністю атомів.

Зміна електронної будови атома під час виникнення хімічного зв'язку або її трансформація під впливом зовнішніх лігандів-модифікаторів, а також ідентифікація виду зв'язку за відомими аналогами оцінюється хімічним зсувом, який визначається як різниця $E_{зв}$ внутрішніх основних електронних рівнів елементу в молекулі (M) та в атомі (A). Для кремнію

$$\Delta E_{зв} \text{ Si } 2p = E_{зв} \text{ Si } 2p (\text{M}) - E_{зв} \text{ Si } 2p (\text{A}). \quad (3)$$

В якості стандарту прийнята $E_{зв} \text{ Si } 2p(\text{A}) = 99,5 \text{ eV}$.

Висновки

1. Отримані додаткові дані з енергії хімічного зв'язку кремнію у складних сполуках MnO-SiO_2 та MnO-CaO-SiO_2 .

2. Зміна енергії атомізації, середньої відстані зв'язку Si-O, розподіл електронної щільності визначаються характером зовнішніх лігандів, відношенням O:Si, ефективним та формальним зарядами елементарного тетраедра. Хімічний зсув основних електронних рівнів елементу ($\Delta E_{зв}$) прямо пропорційно пов'язаний з числом валентних електронів і формальним ступенем окислення.

3. Теоретичний аналіз показав, що одиничний кремній-кисневий мотив $[\text{SiO}_4]^{4-}$ обертає послі-

довні трансформації до діортосилікатного мотиву ланцюжковим $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$; $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$; $[\text{Si}_5\text{O}_{15}]^{6-}$; $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$; $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$; шаруватим мотивом $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$; $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$; $[\text{Si}_8\text{O}_{22}]^{12-}$ та кварцу SiO_2 .

4. Валентне зусилля кремнію з атомами модифікаторами (Mn, Ca, Mg) свідчить, що вони не можуть змінити координаційне число і кремній буде посідати переважно тетраедричну координаційну позицію.

5. Існує чіткий зв'язок між кристалографічними характеристиками кремнію та електронегативністю атомів, які входять до складу комплексів Si–O–Me. Зміна енергії зв'язку основних електронних рівнів має чіткий взаємозв'язок.

Список літератури

1. Полінг Л. (1947) *Природа хімічного зв'язку*. Пер. з англ. Москва-Ленинград, Госхімиздат.
2. Айлер Р. (1982) *Хімія кремнезему*. Ч. 1, 2. Москва, Мир.
3. Уеллс А.Ф. (1987) *Структурна неорганічна хімія*. Пер. з англ. Москва, Мир.
4. Эйтель В. (1962) *Физическая химия силикатов*. Москва, Издательство иностр. лит.
5. Либау Ф. (1988) *Структурная химия силикатов*. Пер. с англ. Москва, Мир.
6. Mitra S.K. (1982) On Si–O–Si configuration in silicates. *Phil. Mag. D.*, 45(5), 529–548.
7. Гасик М.И., Гладких В.А. (1995) Природа химической связи кремния в марганцевом минеральном сырье и силикатных шлаках. *Доповіді Національної академії наук*, 9, 60–63.
8. Лякишев Н.П., Гладких В.А., Гасик М.И. (1994) Природа химической связи фосфора в мономинеральных рудах и концентратах марганцевых руд. *Металлы*, 6, 3–12.
9. Макаров Е.С. (1993) Электронная кристаллохимия металлов и интерметаллических соединений. *Кристаллография*, 38(5), 122–139.
10. Нефедов В.И. (1984) *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*: Справочник. Москва, Химия.
11. Немошкаленко В.В., Нагібін І.Г., Шпак А.П. (1989) Електронна будова подвійного фосфору. *Український фізичний журнал*, 34(8), 1264–1269.
12. Гасик М.И. (1992) *Марганець*. Москва, Металургія.
13. (1982) *Хімія та періодична система*. Сайа К. (ред.). Пер. з япон. Москва, Мир.
14. Курлов С.П., Лепинских Б.М., Бухтояров О.И. (1984) Расчет энергии атомизации в кремнекислородном тетраэдре $[\text{SiO}_4]^{4-}$. *Изв. Вузов. Чер. Металургія*, 5, 1–3.
15. Лазарев А.Н., Щеголев Б.Ф., Смирнов М.Б., Долин С.П. (1988) *Квантовая химия молекулярных систем и кристаллохимия силикатов*. Ленинград, Наука.

References

1. Pauling, L. (1947) *The nature of chemical bond*. Moscow-Leningrad, Goskhimizdat [in Russian].
2. Ailer, R. (1982) *Chemistry of silica*. Pts 1, 2. Moscow, Mir [in Russian].
3. Wells, A.F. (1987) *Structural inorganic chemistry*. Moscow, Mir [in Russian].
4. Eitel, V. (1962) *Physical chemistry of silicates*. Moscow, Izdvo Inostr. Lit. [in Russian].
5. Libau, F. (1988) *Structural chemistry of silicates*. Moscow, Mir [in Russian].
6. Mitra, S.K. (1982) On Si–O–Si configuration in silicates. *Phil. Mag. D.*, 45(5), 529–548.
7. Gasik, M.I., Gladkykh, V.A. (1995) Nature of chemical bond of silicon in manganese mineral raw materials and silicate slags. *Dopovidi NANU*, 9, 60–63 [in Russian].
8. Lyakishev, N.P., Gladkykh, V.A., Gasik, M.I. (1994) Nature of chemical bond of phosphorus in monomineral differences and concentrates of manganese ores. *Metals*, 6, 3–12 [in Russian].
9. Makarov, E.S. (1993) Electron crystal chemistry of metals and intermetallic compounds. *Kristallografiya*, 38(5), 122–139 [in Russian].
10. Nefedov, V.I. (1984) *X-ray electron spectroscopy of chemical compounds*: Refer. Book. Moscow, Khimiya [in Russian].
11. Nemoshkaleiko, V.V., Nagibin, I.G., Shpak, A.P. (1989) Electron structure of double phosphorus. *Ukrainskyi Fizychnyi Zhurnal*, 34(8), 1264–1269 [in Ukrainian].
12. Gasik, M.I. (1992) *Manganese*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
13. (1982) *Chemistry and periodic systems*. Ed. by K. Saya. Moscow, Mir [in Russian].
14. Kurlov, S.P., Lepinskykh, B.M., Bukhtoyarov, O.I. (1984) Calculation of atomization energy in silicon-oxygen tetrahedron $[\text{SiO}_4]^{4-}$. *Izv. Vuzov, Chyorn. Metallurgiya*, 5, 1–3 [in Russian].
15. Lazarev, A.N., Shchegolev, B.F., Smirnov, M.B., Dolin, S.P. (1988) *Quantum chemistry of molecular systems and crystal chemistry of silicates*. Leningrad, Nauka [in Russian].

EXPERIMENTAL STUDIES OF SILICON BOND ENERGY IN MANGANESE ORE MATERIALS AND SLAGS

Yu.S. Projdak, V.A. Gladkykh, A.V. Ruban

Ukrainian State University of Science and Technologies.

4 Gagarin Prosp., 49600, Dnipro, Ukraine. E-mail: artem_ruban@ukr.net

Experimental studies on the nature of chemical bonding in manganese silicate systems were carried out in photoelectron spectrometer ES-2402. It was established that the change in the binding energy of the core electronic levels of the atoms of the elements is subject to the general patterns of changes in the electronic structure and chemical characteristics within the Periodic System of elements. Additional data on the chemical bond energy of silicon in complex compounds of MnO-SiO_2 and MnO-CaO-SiO_2 were obtained. 15 Ref., 2 Tabl., 6 Fig.

Keywords: bond energy, silicon, manganese silicate systems, coordination number, chemical shift, electronegativity

Отримано 07.04.2024

Отримано у переглянутому вигляді 17.04.2024

Прийнято 10.06.2024