МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ С SiO₂

Молчан Н.В., Кривобородов Ю.Р., Фертиков В.И.

В статье представлены расчеты межмолекулярных взаимодействий в двухкомпонентных оксидных системах с SiO₂ по нормированной величине изменения объемов прореагировавших компонентов. Расчеты проведены на основании справочных данных плотностей веществ. Приведены структурные характеристики веществ.

Ключевые слова: концентрация электронов, плотность, оксиды, структура

Введение

Минеральное сырье лля силикатной промышленности представляет собой в большинстве случаев оксиды и их комбинации, взаимодействующие между собой. Для понимания взаимодействия между оксидами, их структурных превращений, применяется различные методы, в частности, диаграммы состояния, различать какие-либо способные изменения в реагирующих компонентах. Химические превращения сопровождаются тепловыми процессами и изменениями объема веществ, вступающих в реакцию. Тепловые процессы достаточно подробно рассмотрены в работах многочисленных по химической термодинамике и термохимии, как экспериментальных, так и с применением расчетных методов, а данных по изменению объемов при химических реакциях практически нет. При этом именно величина изменения объема может характеризовать новую структуру вещества, полученного в результате реакции. Тогда как калориметрические показатели в данном случае являются косвенными характеристиками и не дают ответа на вопрос: насколько сблизились или удалились структурные единицы соединения друг от друга при химическом взаимодействии.

В работах по сульфидам, оксидам и галогенидам [1-3] было установлено, что нормированная величина (коэффициент изменения объемов уплотнения) коррелирует с термодинамическими показателями. Так как объем атома или молекулы формируется электронами, то вводится величина «концентрация электронов», которая может применяться в качестве структурной характеристики вещества. Взаимосвязь такими характеристиками и свойствами межлу представлена в работах [4, 5]. Эти работы представляли расчеты по межатомным взаимодействиям. Концентрация ядер атомов (независимо от их вида) также отражает структурное состояние вещества.

Изменение структуры вещества без изменения химического состава всегда сопровождается изменением взаимодействия электронов в веществе (фазовые превращения) [6, 7]. Одним из примеров использования фазовых превращений для исследования структуры материала может служить способ контроля структуры никелевого сплава при термическом воздействии методом атомно-эмиссионной спектроскопии [8]. Работа [9] показала. что межмолекулярные взаимодействия также могут быть эффективно характеризованы через нормированную величину изменения объемов реагентов, что подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции между уплотнением и термодинамическими показателями. Изменения объемов наряду с тепловыми эффектами могут характеризовать межмолекулярные взаимодействия. Величина изменения объема может характеризовать новую структуру вещества, полученного в результате реакции. Химические превращения определяются взаимодействием электронных оболочек атомов и молекул.

работы Целью настоящей было выявить возможность использования коэффициента уплотнения характеристики, позволяющей оценивать как интенсивность взаимодействия между разнородными молекулами, а концентрацию электронов и концентрацию ядер атомов, определяемые в единицах моль/см³, в качестве величин, позволяющей оценить структуру материала. Указанная цель достигалась путем выявления различия в объемах веществ до образования соединения и после на примере ряда продуктов взаимодействия SiO2 с другими оксидами двухкомпонентных систем.

Методы исследования

Вычисления построены на основании справочных данных по плотности веществ в конденсированном состоянии [10-12]. Величина мольного объема (объем одного моля химического соединения, см³/моль) характеризует относительную рыхлость электронных оболочек.

Для химических соединений концентрация электронов и концентрация ядер атомов определяются по формулам:

$$C_{ndep} = -\frac{\text{количество ядле в соединении (в одном моле)}}{\text{объем моля сединения}}$$
(2)

Соединение типа $A_a B_b C_c$ имеет концентрацию электронов

$$C_{\rm электр} = \frac{aZ_{\rm A} + bZx_{\rm B} + cZ_{\rm C}}{M/d}$$
(1a)

Соединение типа $A_a B_b C_c$ имеет концентрацию ядер (независимо от их сорта)

$$C_{\rm sgep} = \frac{a+b+c}{M/d}$$
(2a)

где C_{3nekmp} – концентрация электронов в единице объема, моль/см³; Z – порядковый номер элемента (Z_A , Z_B и Z_C – номера элементов A, B и C соответственно); a – подстрочный индекс элемента A; b – подстрочный индекс элемента C.

уплотнения Коэффициент (Купл.) позволяет характеризовать любое соединение как продукт, полученный в результате либо разрыхления, либо уплотнения электронных оболочек при взаимодействии Величина составляющих его компонентов. коэффициента уплотнения представляет собой выраженное в процентах изменение общего объема исходных компонентов веществ по сравнению с объемом соединения и определяется по формуле

$$K_{ynn.} = \left(\frac{\Sigma V_{\kappa omnon.} - V_{npool.}}{V_{npool.}}\right) \times 100\%$$
(3)

где $K_{ynn.}$ — коэффициент уплотнения (%); $V_{компон.}$ — молярный объем компонента в конденсированном состоянии, см³/моль; $V_{npoo.}$ — молярный объем соединения в конденсированном состоянии, см³/моль.

Результаты исследования

На примере ряда продуктов взаимодействия SiO₂ с оксидами двухкомпонентных систем проведены расчеты коэффициента уплотнения (%), концентрации электронов соединения (моль/см³) и концентрации ядер соединения (моль/см³) по формулам (1а) и (2а) и (3). Результаты вычислений представлены в таблице 1.

Необходимо отметить, что кремнезем имеет несколько структурных модификаций и соответственно различную плотность, соответственно различный молярный объем. В качестве опорного значения при расчетах принята плотность 2,30 г/см³. Молярный объем, отвечающий принятой плотности, равен 26,12 см³.

Соединение	Формула для расчета при сохранении материального баланса	Коэффициент уплотнения, %	Концентрация электронов соединения, моль/см ³	Концентрация ядер соединения моль/см ³
1	2	3	4	5
H ₂ Si ₂ O ₅	$H_2O^*(SiO_2)_2$	2,6	1,02	0,131
Li ₂ SiO ₃	Li ₂ O*SiO ₂	15,3	1,15	0,169
Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ O*(SiO ₂) ₂	12,0	1,18	0,150
Li ₄ SiO ₄	(Li ₂ O) ₂ *SiO ₂	11,8	1,04	0,180
Be ₂ SiO ₄	(BeO) ₂ * SiO ₂	13,8	1,40	0,188
Na ₄ SiO ₄	(Na ₂ O) ₂ * SiO ₂	17,2	1,31	0,131
Na ₂ Si ₂ O ₅	$Na_2O^*(SiO_2)_2$	12,0	1,27	0,127
Na ₂ SiO ₃	Na ₂ O* SiO ₂	17,5	1,32	0,132
Na ₂ Si ₄ O ₉	Na ₂ O*(SiO ₂) ₄	2,4	1,17	0,117
Na ₆ Si ₂ O ₇	(Na ₂ O) ₃ *(SiO ₂) ₂	14,0	1,27	0,127
Na ₂ Si ₃ O ₇	Na ₂ O*(SiO ₂) ₃	7,3	1,22	0,122
MgSiO ₃	MgO*SiO ₂	30,2	1,74	0,174
Mg ₂ SiO ₄	(MgO)2*SiO2	11,7	1,61	0,161
Mg ₂ Si ₂ O ₆	(MgO) ₂ *(SiO ₂) ₂	18,8	1,59	0,157
Al ₂ SiO ₅	Al ₂ O ₃ * SiO ₂	15,5	1,78	0,178
$Al_2Si_4O_{10}$	Al ₂ O ₃ *(SiO ₂) ₄	-2,3	1,28	0,120
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	(Al ₂ O ₃) ₃ *(SiO ₂) ₂	-5,9	1,53	0,153
SiP ₂ O ₇	P2O5*SiO2	18,9	1,59	0,159
		11,0	1,41	0,141
K ₆ Si ₃ O ₉	(K ₂ O) ₃ *(SiO ₂) ₃	9,9	1,25	0,099
K2Si4O9	K2O*(SiO2)4	33,8	1,53	0,138
K ₆ Si ₂ O ₇	(K ₂ O) ₃ *(SiO ₂) ₂	13,0	1,29	0,097
K4SiO4	(K2O)2*SiO2	12,6	1,28	0,094
K ₂ Si ₂ O ₅	K ₂ O*(SiO ₂) ₂	5,2	1,20	0,102
Ca ₃ SiO ₅	(CaO) ₃ *SiO ₂	5,0	1,57	0,124
CaSiO ₃	CaO*SiO ₂	7,2	1,45	0,125
Ca ₂ SiO ₄	(CaO) ₂ *SiO ₂	2,1	1,48	0,120
Ca ₃ Si ₂ O ₇	(CaO) ₃ *(SiO ₂) ₂	4,6	1,47	0,123
Sc ₂ Si ₂ O ₇	$Sc_2O_3*(SiO_2)_2$	12,4	1,61	0,141
Sc ₂ SiO ₅	Sc ₂ O ₃ * SiO ₂	9,0	1,69	0,141
Cr ₂ SiO ₄	(CrO) ₂ * SiO ₂	-	2,03	0,151
MnSiO ₃	MnO*SiO ₂	30,2	2,08	0,165
Mn4SiO7	Mn4O5*SiO2	-	2,08	0,147
Mn ₂ SiO ₄	(MnO) ₂ *SiO ₂	8,1	1,96	0,143
Mn ₇ SiO ₁₂	Mn ₇ O ₁₀ *SiO ₂	-	2,67	0,159
Fe ₂ SiO ₄	(FeO) ₂ *SiO ₂	21,8	2,38	0,170
FeSiO ₃	FeO*SiO ₂	13,7	1,91	0,149

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Fe7SiO10	Fe ₇ SiO ₁₀	-	2,38	0,156
Co ₂ SiO ₄	(CoO)2*SiO2	9.2	2.25	0.157
CoSiO ₃	$C_0 O^*SiO_2$	16.7	2.03	0.156
NiaSiO4	$(NiO)_2 \times SiO_2$	82	2 39	0.164
		17.4	1.42	0,107
		-17,4	1,45	0,107
Zn_2SiO_4	$(ZnO)_2 * SiO_2$	4,2	2,02	0,133
ZnSiO ₃	$ZnO*SiO_2$	23,0	2,07	0,152
Sr ₂ SiO ₄	(SrO)2*SiO2	18,6	2,06	0,118
Sr ₃ Si ₃ O ₉	(SrO)3*(SiO2)3	13,7	1,80	0,118
SrSiO ₃	SrO*SiO ₂	7,3	1,69	0,111
Sr ₃ SiO ₅	(SrO) ₃ *SiO ₂	17,9	2,15	0,115
Y ₂ Si ₂ O ₇	Y ₂ O ₃ *(SiO ₂) ₂	17,8	1,93	0,131
Y ₂ SiO ₅	Y ₂ O ₃ *SiO ₂	11.1	2.01	0.122
ZrSiO4	ZrO2*SiO2	23.7	2.23	0.156
	Aga()*Si()2	20,7	2,23	0.124
AgusSirOus	$(A_{gaO})_{s} * (S_{iO_{a}})_{s}$	20,7	2,74	0,124
$Ag_{10}S14O_{13}$	$(A_{2}O)_{5}^{*}(SO)_{2}^{*}$	20,0	2,03	0,122
Ag ₆ S1 ₂ O ₇	$(Ag_2O)_3^*(SIO_2)_2$	20,6	2,97	0,122
Cd_2SiO_4	$(CdO)_2 * SiO_2$	7.5	2,64	0,130
Cd ₃ SiO ₅	$(CdO)_3$ *SiO ₂	5.5	2,84	0,129
CdSiO ₃	CdO*SiO ₂	10.0	2,26	0,131
$In_2Si_2O_7$	$In_2O_3*(SiO_2)_2$	43.7	2,90	0,175
		15,8	2,34	0,141
SnSiO ₃	SnO*SiO ₂	1.6	1,90	0,108
Ba2SiO4	$(BaO)_2 * SiO_2$	18.7	2.35	0 104
BaySicOld	$(BaO)_4^*(SiO_2)_6$	7.5	1 78	0.106
BaSiaOs	$B_{2}O^{*}(SiO_{2})_{2}$	81	1,70	0,100
Basi Oto	$(B_2O)_2*(S_1O_2)_2$	0.1 7 0	1,70	0,109
Da2514O10	$(BaO)_2^{-1}(SiO_2)_4$	1.9	1,09	0,109
	BaO^*SIO_2	10.0	1,95	0,104
Ba ₂ S ₁₃ O ₈	$(BaO)_{2}^{*}(SiO_{2})_{3}$	7.5	1,/8	0,106
Ba ₃ S ₁ O ₅	$(BaO)_3*SiO_2$	18.4	2,47	0,100
$La_2Si_2O_7$	$La_2O_3*(SiO_2)_2$	16.6	2,26	0,125
La ₂ SiO ₅	La ₂ O ₃ *SiO ₂	8.4	2,39	0,114
Ce ₂ Si ₂ O ₇	$Ce_2O_3*(SiO_2)_2$	6.1	2,14	0,118
Ce ₂ SiO ₅	Ce ₂ O ₃ *SiO ₂	6.6	2,48	0,117
Pr ₂ Si ₂ O ₇	$Pr_2O_3*(SiO_2)_2$	6.4	2,17	0,118
Nd2Si2O7	$Nd_2O_3*(SiO_2)_2$	6.3	2.23	0.120
Nd2SiO5	$Nd_2O_3 * SiO_2$	99	2 63	0.121
SmoSioOz	$Sm_2O_2*(SiO_2)$	53	2,05	0.123
Sm ₂ Si ₂ O ₇	Sm2O3 (SIO2)2	5,5	2,33	0,125
51125105 En \$10	(Tro) *SiO	12.9	2,78	0,125
Eu_2SIO_4	$(EuO)_2 * SiO_2$	15,8	2,91	0,118
Eu_2SiO_5	$Eu_2O_3 * SiO_2$	16,1	2,84	0,126
EuSiO ₃	$EuO*SiO_2$	13,0	2,44	0,121
$Eu_2Si_2O_7$	$Eu_2O_3*(SiO_2)_2$	12,3	2,37	0,124
Gd ₂ SiO ₅	Gd ₂ O ₃ *SiO ₂	18,9	2,89	0,125
Gd ₂ Si ₂ O ₇	$Gd_2O_3^*(SiO_2)_2$	13,2	2,37	0,123
Tb ₂ Si ₂ O ₇	Tb2O3*(SiO2)2	14,7	2,48	0,127
Tb ₂ SiO ₅	Tb ₂ O ₃ *SiO ₂	10,5	2,79	0,121
Dy ₂ SiO ₅	Dy ₂ O ₃ *SiO ₂	13,5	2,86	0,123
H04Si4O14	$(H_{02}O_3)_2 * (SiO_2)_4$	21.9	2.73	0.138
Ho2SiO5	$H_{02}O_3 * SiO_2$	10.9	2.92	0.124
EraSiaOz	$\frac{110203}{5102}$	13.7	2,52	0,120
Er ₂ Si ₂ O ₇	$Er_2O_3 (SIO_2)_2$ $Er_2O_3 *SiO_2$	10.4	2,59	0,130
	Tm 0 *\$;0	10,4	2,98	0,125
	$Tm_2O_3^*SIO_2$	11,2	3,03	0,127
1m ₂ S1 ₂ O ₇	$1 \text{ m}_2 \text{ O}_3^{**} (\text{SIO}_2)_2$	14,9	2,05	0,131
Yb2S12O7	$Yb_2O_3^*(S_1O_2)_2$	13,0	2,66	0,130
Yb ₂ SiO ₅	Yb ₂ O ₃ *SiO ₂	10,8	3,11	0,128
$Lu_2Si_2O_7$	$Lu_2O_3*(SiO_2)_2$	19,5	2,86	0,139
Lu ₂ SiO ₅	Lu ₂ O ₃ *SiO ₂	10,3	3,16	0,129
HfSiO ₄	HfO ₂ *SiO ₂	18,8	3,03	0,154
Hg ₆ Si ₂ O ₇	(Hg ₂ O) ₃ *(SiO ₂) ₂	21.9	3.82	0,102
Tl6Si2O7	$(T_{2}O)_{3}*(S_{1}O_{2})_{2}$	-3.1	2.97	0.078
TleSiteOta	$(T_{2}O)_{4}^{*}(S_{1}O_{2})_{5}^{*}$	74	2,91	0.129
PhoSioO-	$(PbO)_{2}*(SiO_{2})_{3}$	66	2,21	0.083
DhaSiO-	$(100)^{3}((3102)^{2}$ (PbO) ***:0	0,0	2,07	0,005
FU351U5		0,4	2,09	0,101
PbS1O3	PbO*S102	12,1	2,/1	0,113

				-
Bi ₄ Si ₃ O ₁₂	(Bi ₂ O ₃) ₂ *(SiO ₂) ₃	12,4	2,88	0,116
ThSiO ₄	ThO ₂ *SiO ₂	8,2	2,80	0,124
USiO ₄	UO ₂ *SiO ₂	10,2	2,99	0,130
USi7O17	UO ₃ *(SiO ₂)7	-0,9	1,49	0,114
PuSiO ₄	PuO ₂ *SiO ₂	12,4	3,13	0,134

В таблице имеется несколько пропусков значений коэффициента уплотнения. Это объясняется отсутствием справочных данных по плотности оксидов, представленных данными степенями окисления.

Примечательным является то, что на каждое статистическое ядро атома статистическое количество электронов в начале таблицы приходится меньше десяти. Начиная с системы $Na_2O - SiO_2$ и заканчивая системой $P_2O_5 - SiO_2$, на каждое статистическое ядро атома приходится десять электронов. Все остальные системы имеют количество электронов на одно статистическое ядро более десяти.

Точность расчетов объемов, участвующих реагентов и продуктов, зависит от точности и надежности значений плотности веществ, т.к. атомные и молекулярные веса определены с большой точностью.

Для соединений SiP₂O₇ и In₂Si₂O₇ приведены по два значения от максимума до минимума возможных комбинаций. Это указывает на необходимость разработки надежных методик по определению плотностей веществ как весовыми, так и рентгеновскими методами.

Литература:

1. Molchan N. V., Fertikov V. I. Determination of Concentration of Electrons for Description of the Structure of Materials, with Sulfides as an Example // Journal of Materials Sciences and Applications. – 2015. – Vol. 1, $N_{\rm P}$ 2. – P. 38–44.

2. Молчан Н. В., Фертиков В. И. Концентрация электронов как структурная характеристика оксидов // Техника и технология силикатов. – 2016. – Т. 23, № 2. – С. 8–14.

3. Molchan N. V., Fertikov V. I. Interrelation of Thermodynamic Parameters and Structural Characteristics, with Halides of Groups 1 and 2 Elements as an Example // American Journal of Chemistry and Application. -2016. -Vol. 3, No 5. - P. 28–32.

4. Молчан Н. В., Фертиков В. И. Сжимаемость веществ и размеры атомов // Материаловедение. – 2011. – Т. 171, № 6. – С. 2–6.

5. Молчан Н. В., Фертиков В. И. Концентрация электронов и механические свойства веществ. В сб.: ТестМат – 2013. Сборник докладов Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов. 2013. С. 9.

6. Краткая энциклопедия по структуре материалов / пер. с англ.; под ред. Д. В. Мартина. – М.: Техносфера, 2011. – 608 с.

7. Сироткин О. С. Основы инновационного материаловедения. – М.: ИНФРА-М, 2011. – 158 с.

8. Molchan N., Eliseev D., Fertikov V. Control of Nickel Alloy Structural Change by the Atomic Emission SpectroscopyMethod // American Journal of Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 7, № 9. – P. 633–641.

Система CuSiO₃ имеет очень высокий отрицательный коэффициент уплотнения. Это указывает на то, что силикатные системы всегда отталкивают от себя медь и ее соединения. С другой стороны, медь и ее соединения могут служить ингибиторами при образовании клинкера.

Расчеты по межмолекулярным взаимодействиям в системе CaO – CuO, подтверждают высказанное предположение. Для соединения Ca₂CuO₃ коэффициент уплотнения равен 1,5%, для соединения CaCuO коэффициент уплотнения равен 2,0%, а для соединения CaCu₂O₃ он равен (-3,7%).

Заключение. На основании справочных данных по плотности оксидов в двухкомпонентных системах с SiO₂ проведено вычисление межмолекулярных взаимодействий.

Приведены расчеты концентрации электронов и концентрации ядер атомом, которые являются структурными характеристиками веществ.

Показано, что коэффициенты уплотнения, концентрации электронов и концентрации ядер атомов могут быть использования при прогнозировании свойств продуктов реакции.

References:

1. Molchan N. V., Fertikov V. I. Determination of Concentration of Electrons for Description of the Structure of Materials, with Sulfides as an Example. *Journal of Materials Sciences and Applications*, 2015, vol. 1, no. 2, pp. 38-44.

2. Molchan N.V., Fertikov V.I. Kontsentratsiya ehlektronov kak strukturnaya kharakteristika oksidov [Concentration of electrons as a structural characteristic of oxides]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2016, vol. 23, no. 2, pp. 8–13 (in Russian).

3. Molchan N. V., Fertikov V. I. Interrelation of Thermodynamic Parameters and Structural Characteristics, with Halidesof Groups 1 and 2 Elements as an Example. *American Journal of Chemistry and Application*, 2016, vol. 3, no. 5, pp. 28–32.

4. Molchan N.V., Fertikov V.I. Compressibility of substances and the size of atoms. // Materials Science. - 2011, Vol. 171, N_{0} 6. – P. 2–6. (in Russian).

5. Molchan N.V., Fertikov V.I. Concentration of electrons and mechanical properties of substances. In the collection: TestMat - 2013. Collection of reports of the All-Russian Conference on testing and research of material properties. 2013. P. 9. (in Russian).

6. *Kratkaya entsiklopediya po structure materialov* [Brief encyclopedia on the structure of materials]. Ed. By D. V. Martin. Moscow: Tekhnosfera, 2011, 608 p (in Russian).

7. Sirotkin O. S. *Osnovy innovatsionnogo materialovedeniya* [Fundamentals of materials innovation]. Moscow:INFRA-M, 2011, 158 p (in Russian).

9. Молчан Н. В., Кривобородов Ю.Р. Фертиков В. И. Взаимодействие воды с оксидами, образующими гидроксиды и кристаллогидраты // Техника и технология силикатов. – 2017. – Т. 24, № 1. – С. 11–16. 10. International Centre for Diffraction Data. JCPDS PCPDFWIN. - 2002. - V. 2.03. 11. Новый справочник химика и технолога. Основные свойства неорганических, органических И элементорганических соединений. СПб.: Профессионал, 2007. - 1276 с. 12. Физические величины: справочник / А. П. Бабичев,

Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др.]; под ред. И.
С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

8. Molchan N., Eliseev D., Fertikov V. Control of Nickel Alloy Structural Change by the Atomic Emission Spectroscopy Method. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2016, vol. 7, no. 9, pp. 633–641.

9. Molchan N.V., Krivoborodov Yu.R., Fertikov V.I. The interaction of water with oxides, forming hydroxidesand crystal hydrates.

10. International Centre for Diffraction Data. JCPDS PCPDFWIN, 2002. V. 2.03.

11. Novyy spravochnik khimika i tekhnologa. Osnovnye svoystva neorganicheskikh, organicheskikh i elementoorganicheskikh soedineniy [The new reference book for chemist and technologist. The basic properties of inorganic, organic and element organic compounds]. St.-Petersburg: Professional, 2007, 1276 p (in Russian).

12. Babichev A. P., Babushkina N. A., Bratkovskiy A. M., et al. *Fizicheskie velichiny: spravochnik* [Physical quantities:reference book]. Ed. by I. S. Grigor'ev, E. Z. Meylikhov. Moscow: Energoatomizdat, 1991, 1232 p (in Russian).

Н.В. Молчан – НПЦ «Фармзащита», Московская обл., г. Химки;

Ю.Р. Кривобородов – РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва;

В.И. Фертиков – Всероссийский институт легких сплавов, г. Москва.