Министерство образования и науки Российской Федерации Российская Академия наук, Отделение химии и наук о материалах РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Самарский государственный технический университет Самарский государственный архитектурно-строительный университет Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П.Королева

Х МЕЖДУНАРОДНОЕ КУРНАКОВСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Сборник трудов 1 июля – 5 июля 2013 года

TOM 2

Самара - 2013

Д 37 X Международное Курнаковское совещание по физикохимическому анализу: сборник трудов в 2 томах. Том 2. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2013. – 332 с.: ил.

ISBN 978-5-7964-1644-0

В сборнике опубликованы труды X Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. В докладах обсуждены общие теоретические вопросы и методы физикохимического анализа, физико-химический анализ органических и неорганических систем, использование физико-химического анализа в химической технологии.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области физико-химического анализа.

Д 37

Редакционная коллегия

Академик Н.Т. Кузнецов (ответственный редактор), академик В.М. Новоторцев, член-корреспондент Ф.В. Гречников, доктор химических наук И.К. Гаркушин, доктор химических наук К.К. Ильин, доктор химических наук В.П. Данилов, кандидат химических наук Е.М. Бехтерева, кандидат химических наук М.А. Истомова

Печатается по решению оргкомитета Х Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу

ISBN 978-5-7964-1644-0

© Авторы

© Самарский государственный технический университет, 2013 CuSO₄·5H₂O [8 – 12]. Из диаграммы электрохимического равновесия меди в водных растворах H₂SO₄ следует, что в этих условиях медь может подвергаться сульфидной или сульфатной, но не оксидной пассивации с образованием пленки Cu₂O/CuO.

Литература

 Тюрин, А. Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома, никеля: монография. – Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2011. – 241 с.

2. Николайчук, П. А. Уточненная диаграмма Пурбе для меди / П. А. Николайчук, А. Г. Тюрин, И. И. Канатьева // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Межвузовский сборник научных трудов VII Всероссийской конференции молодых ученых с международным участием. – Саратов: Изд-во «КУБиК», 2010, с. 287-291.

Двойные и многокомпонентные системы на основе меди / под ред. С. В. Шухардина. – М.: Наука, 1979. – 378
с.

4. Tracz, M. Decomposition of the hexagonal copper hydride at high pressure / M. Tracz, R. Burtovyy // Solid State Communications, - 2004, Vol.132, - p.37-41.

5. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. - Л.: Химия, 1981. - 488 с.

6. Рузинов, Л. А. Равновесные превращения металлургических реакций. / Л. А. Рузинов, Б. С. Гуляницкий. - М.: Металлургия, 1975. – 416 с.

7. Диаграмма состояния системы медь - сера (Cu - S). - http: www.marketmet.ru/node/16018.

 Ghandehari, M.H. The electrochemical reduction of oxygen on copper in dilute sulphuric acid solutions / Ghandehari, T.N Andersen, H Eyring // Corrosion science. – 1976, Vol. 16. – p. 123-135.

9. Киш, Л. Кинетика электрохимического растворения металла. / Л. Киш. – М.: Мир. – 1990. – 272 с.

10. Vogt, M.R. In-situ STM study of the initial stages of corrosion of Cu(100) electrodes in sulfuric and hydrochloric acid solution / M.R. Vogt, A. Lachenwitzer, O.M. Magnussen, R.J. Behm // Surface science. - 1998, Vol. 399. - p.49-69.

 Гришина, Е. П. Анодное окисление меди в концентрированных растворах серной кислоты / Е. П. Гришина, А. М. Удалова, Е.М. Румянцев // Электрохимия. – 2002, том 38. – №9. – с.1155-1158.

12. Ларин, И. В. Физико-химические закономерности химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов в различных растворах / В. И. Ларин, Э. Б. Хоботова // Вісник Харківского национального университету. – 2004. – Вип. 11(34). - №626. – С. 155-178.

УДК 544.653

ДИАГРАММЫ ХИМИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe – Ge

А.Г. Тюрин, И.И. Канатьева, П.А. Николайчук

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный университет», tag@csu.ru, пра@csu.ru

Определены стандартные энергии Гиббса образования интерметаллидов Fe₆Ge₅, FeGe, FeGe₂. Описаны термодинамические свойства α- и β- твёрдых металлических растворов системы Fe – Ge и шпинельных растворов системы Fe₃O₄ – Fe₂GeO₄. Построены фазовая диаграмма системы Fe – Ge – O и диаграмма потенциал – pH системы Fe – Ge – H₂O при 25°C.

Задача оптимизации коррозионных потерь материалов, эксплуатируемых в различных агрессивных средах, до сих пор является актуальной. Одним из направлений коррозиологии является поиск новых материалов, обладающих уникальными функциональными характеристиками. Примерами таких материалов являются германиды железа [1].

Обобщённые материалы исследований по фазовой диаграмме системы Fe – Ge представлены в [2]. В системе при 25°С существуют промежуточные фазы FeGe₂, FeGe, Fe₆Ge₅ (χфаза) и два твёрдых раствора: α-фаза (Ge) с решёткой ОЦК и β-фаза с решёткой ГПУ. Мето, дами практических расчётов Капустинского и Карапетьянца с использованием интерполяци, онной формулы Лагранжа [3] рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования интерме, таллидов (табл. 1), сведения о которых отсутствуют в литературе. Для расчётов были пря, влечены экспериментальные данные об энергиях Гиббса образования интерметаллидов мар, ганца, хрома и ванадия [4].

1

Ī

Соединение	$-\Delta_f G_{298}^o, \frac{\pi}{MOR}$	Ссылка	Соединение	$-\Delta_f G_{298}^o, \frac{Д_{\#}}{MOЛL}$	Ссылка
FeGe ₂	48692	*	Fe ₃ O ₄	1020233	[3]
FeGe	38190	*	Fe ₂ O ₃	744224	[3]
Fe6Ge5	214671	*	FeO ₂	360000	[6]
Fe ₂ GeO ₄	1104500	[5]	GeO ₂	587588	[7]

I аолица I. Станлартные знергии I иооса ооразов	вания соелинении из элементов
-------------------------------------------------	-------------------------------

* Оценка авторов по интерполяционной формуле Лагранжа

Активности компонентов твёрдых металлических растворов (α- и β- фаз) и шпинельных растворов системы Fe₃O₄ – Fe₂GeO₄ [5] описывались в рамках обобщённой теории «регулярных» растворов [3]. Энергетические параметры модели приведены в табл. 2. Энергия Гиббса перехода железа из α-фазы (ОЦК) в β-фазу (ГПУ) приводится в работе [3]. Соответствующие энергии Гиббса перехода германия (алмаз) в α- в β-фазы, установленные при моделировании фазовой диаграммы Fe – Ge при температурах ниже 800°С, составили:

$$\Delta_{tr} G^{o}_{Ge} (A \rightarrow O \amalg K) = 34500 - 27,17T, \frac{\pi x}{MOTh}$$
$$\Delta_{tr} G^{o}_{Ge} (A \rightarrow \Gamma \Pi Y) = 40000 - 25,3T, \frac{\pi x}{MOTh}$$

Таблица 2. Энергетически	е параметры т	вёрдых металлических	и оксидных	растворов
--------------------------	---------------	----------------------	------------	-----------

Фаза	Компоненты	Параметры Q ^(k) , <u>кДж</u> моль			
₩a3a	i - j	Q ⁽¹⁾	Q _{ij} ⁽²⁾	Q ⁽³⁾	
α-фаза	Fe – Ge	-98,4-0,0426T	-98,4-0,0426T	0	
β-фаза	Fe – Ge	-148,0+0,0313T	-148,0+0,0313T	0	
Шпинельный раствор оксидов	$Fe_3O_4 - Fe_2GeO_4$	17,6	24,4	1,8	

По экспериментальным данным, представленным в диссертации [5], была рассчитана стандартная энергия Гиббса германата железа Fe₂GeO₄ из элементов (табл. 1), подобраны энергетические параметры шпинельных растворов (табл. 2) и рассчитана фазовая диаграмма системы Fe₃O₄ – Fe₂GeO₄. При температурах выше верхней критической (1375 K) магнетит и германат железа ограниченно растворимы друг в друге. Для обоих растворов наблюдаются значительные положительные отклонения от закона Рауля. При 25°C взаимная растворимость компонентов (в мольных долях) не превышает 0,0005, поэтому Fe₃O₄ и Fe₂GeO₄ можно считать практически чистыми веществами стехиометрического состава и приравнивать их

86

активности к единице. Результаты расчётов фазовой диаграммы системы Fe – Ge – О при 25°С представлены в табл. 3 и на рис. 1.

Фазовое равновесие	Р ₀₂ , бар	Составы конденсированных фаз
I. $Ge - GeO_2 - FeGe_2$	1,19.10-103	$x_{Ge}=1; x_{GeO2}=1; x_{FeGe2}=1$
II. GeO ₂ - FeGe ₂ - FeGe	8,25.10-102	$x_{GeO2}=1; x_{FeGe2}=1; x_{FeGe}=1$
III. GeO ₂ - FeGe - Fe ₆ Ge ₅	4,09.10-101	$x_{GeO2}=1; x_{FeGe}=1; x_{Fe6Ge5}=1$
IV. β-фаза - GeO2 - Fe6Ge5	3,47.10-100	$x_{Fe(\beta)}=0,6; x_{Ge(\beta)}=0,4; x_{GeO2}=1; x_{Fe6Ge5}=1$
V. α-фаза - β-фаза - GeO ₂	9,35·10 ⁻⁹⁸	$x_{Fe(\alpha)}=0,72; x_{Ge(\alpha)}=0,28; x_{Fe(\beta)}=0,67; x_{Ge(\beta)}=0,33; x_{GeO2}=1$
VI. α-фаза - GeO ₂ - Fe ₂ GeO ₄	6,70-10 ⁻⁹¹	$x_{Fe(\alpha)}=0,915; x_{Ge(\alpha)}=0,085; x_{GeO2}=1; x_{Fe2GeO4}=1$
VII. α-фаза - Fe ₂ GeO ₄ - Fe ₃ O ₄	5,18.10-90	$x_{Fe(\alpha)}=0,962; x_{Ge(\alpha)}=0,038; x_{Fe2GeO4}=1; x_{Fe3O4}=1$
VIII. $Fe_2GeO_4 - Fe_3O_4 - Fe_2O_3$	4,63.10-68	$x_{Fe2GeO4}=1; x_{Fe3O4}=1; x_{Fe2O3}=1$
IX. $GeO_2 - Fe_2GeO_4 - Fe_2O_3$	2,33.10-80	$x_{GeO2}=1; x_{Fe2GeO4}=1; x_{Fe2O3}=1$
X. $GeO_2 - FeO_2 - Fe_2O_3$	3,09·10 ⁸	$x_{GeO2}=1; x_{FeO2}=1; x_{Fe2O3}=1$

таблица 3. Характеристики системы Fe - Ge - О в областях трёхфазных равновесий при 25°С

Как видно из полученных данных, при 25°С химическое сродство германия к кислороду выше, чем у железа, поэтому коноды, соединяющие составы равновесных металлических фаз наклонены в «железный угол» (рис. 1). В сплавах с содержанием германия более 8,5 мол. % единственным продуктом окисления является GeO₂. При концентрациях германия в железе от 3,8 до 8,5 мол. % реализуются равновесия с Fe_2GeO_4 , а при меньших содержаниях продуктами окисления будут только оксиды железа. FeO_2 термодинамически неустойчив при атмосферном давлении и способен образовываться на внешней поверхности железа только при давлении кислорода выше $3 \cdot 10^8$ бар.

Основные химические и электрохимические равновесия в системе Fe – Ge – H₂O при 25°C и давлении 1 бар (воздух) рассчитаны по данным фазовых равновесий в системе Fe – Ge – O и диаграммам Пурбе железа и германия [3, 7]. На основании этих расчётов построена диаграмма электрохимического равновесия железогерманиевых сплавов при 25°C, 1 бар (воздух) и $a_i = 1 \frac{MORE}{\pi}$, которая представлена на рис. 2. На диаграмме выделаются следующие области преобладания различных фаз и фазовых составляющих системы: I – α -фаза(Fe)+ β фаза+Fe₆Ge₅+FeGe+FeGe₂+Ge (A); II – α -фаза (Fe)+ β -фаза+Fe₆Ge₅+FeGe+FeGe₂+GeO₂; III – α фаза (Fe)+ β -фаза+Fe₆Ge₅+FeGe+FeGe₂+GeO₂; V – α -фаза (Fe)+ β -фаза+Fe₆Ge₅+GeO₂; V – α -фаза (Fe)+ β -фаза+GeO₂; VI – α -фаза (Fe)+ β -фаза+Fe₆Ge₅+FeGe+GeO₂; XII – Fe₃O₄+Fe₂GeO₄; VIII – Fe₃O₄+Fe₂GeO₄; XII – Fe₂GeO₄+HFeO₂; XI – α -фаза (Fe)+ β -фаза+Fe₆Ge₅+FeGe+FeGe₂+Ge(A)+Fe²⁺; XV – β -фаза +Fe₆Ge₅+FeGe+FeGe₂+Ge(A)+Fe²⁺; XVI – Fe₆Ge₅+FeGe+FeGe₂+Ge(A)+Fe²⁺; XVI – β -фаза
$$\begin{split} + FeGe_2 + Ge(A) + Fe^{2+}; \ XVIII - FeGe_2 + Ge(A) + Fe^{2+}; \ XIX - Ge(A) + Fe^{2+}; \ XX - Ge^{2+} + Fe^{2+}; \ XXI - FeGe_2 + GeO_2 + Fe^{2+}; \ XXII - Fe_6Ge_5 + FeGe_4 + Fe_6O_2 + Fe_6O_2 + Fe_2 + Fe_$$







Эти области можно сгруппировать следующим образом: 1) область иммунности (термодинамической устойчивости) всех возможных структурных составляющих системы Fe – Ge (область I); 2) области селективного окисления германия с образованием пассивирующей плёнки GeO₂ (области II – VI); 3) области общей коррозии сплавов с образованием пассивирующей плёнки Fe₂GeO₄ (области VII – IX, XIII); 4) области активного (Fe²⁺) селективного растворения железа в сплавах (области XIV – XIX); 5) область общей коррозии, характеризующиеся активным растворением обоих компонентов (область XX); 6) области общей коррозии, связанные с активным растворением железа (Fe²⁺, Fe³⁺, FeO₂⁻) и окислением германия в виде GeO₂ (области X, XXXV и XXXVI); 7) области пассивности, связанные с образованием оксидов германия и железа (области XI, XII и XXXVII); 8) область транспассивности сплавов (область XXXVIII).

Выводы

1. Методами практических расчётов определены стандартные энергии Гиббса образования интерметаллидов Fe₆Ge₅, FeGe и FeGe₂.

 В рамках обобщённой теории «регулярных» растворов описаны термодинамические свой, ства α и β твёрдых металлических растворов системы Fe – Ge и шпинельных растворов системы Fe₃O₄ – Fe₂GeO₄.

 Рассчитаны сечения фазовых диаграмм Fe – Ge и Fe – Ge – О при 25°С. Химическое сродство германия к кислороду при этой температуре выше, чем у железа, поэтому химическая стойкость сплавов определяется содержанием в них германия.

4. Рассчитана диаграмма потенциал – pH системы Fe – Ge – H2O при 25°C, 1 бар (воздух) и различных активностях ионов в растворе. Рассмотрены термодинамические особенности коррозионно-электрохимического поведения германия и железа в сплавах при различных электродных потенциалах и pH растворов.

Литература

 Шеин, А. Б. Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов: монография / А. Б. Шеин. Пермь: Изд-во Пермского гос. ун-та, 2009. 257 с.

 Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: справ. изд. / О. Кубашевски; пер. с англ.; под ред. Л. А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.

 Тюрин, А. Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твёрдых сплавов железа, хрома и никеля: монография / А. Г. Тюрин. Челябинск: Изд-во Челяб. гос. ун-та, 2011. 241 с.

 Физическая химия неорганических материалов. В 3 т. / под общ. ред. В. Н. Ерёменко. Киев: Наукова думка, 1988. – Т. 1: Термодинамика интерметаллидов и фазовые равновесия в металлических системах / Л. В. Артюх, Ю. И. Буянов, Т. Я. Великанова и др. – 1988. – С. 9 – 70.

 Штин, С. В. Исследование диаграммы состояния системы Fe – Ge – O в интервале температур 1100 – 1300 К: автореф. дисс. канд. хим. наук / С. В. Штин. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. 20 с.

6. Nikolaychuk, P. A. The analysis of standard Gibbs energies of formation of MeO₂-type oxides of fourth period delements / P. A. Nikolaychuk, A. G. Tyurin // Abstracts of XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Vol. 2. Samara: Samara State Technical University, 2011. P. 17 – 18.

7. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

УДК 544.344.015.3:544.344.3:546.76:546.882:546.719

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ Со-Cr-Мо ПРИ 1375 К

Р.Х. Шанпов, Э.Ю. Керимов, А.В. Леонов, Е.М. Слюсаренко

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, г. Москва, Россия slusarenko@laincom.chem.msu.ru

Комплексом методов физико-химического анализа в кобальтовом углу трехкомпонентной системы Со-Сг-Мо при 1375 К установлены три трехфазных равновесия: ϵ -Со + γ -Со + μ , γ -Со + μ + R и γ -Со + σ + R.

Основой подавляющего большинства исследований в области химии твердого тела являются диаграммы фазовых равновесий, включающие все компоненты исследуемой систе-

90

·O4

thod m in

hy-

ac-

ent

tia-

he

s

PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MELTS OF GADOLINIUM TRICHLORIDE MIX WITH POTASSIUM AND NATRIUM CHLORIDES.

K. I. Trifonov, I. F. Zabotin, I. I. Trifonov

«The Kovrov state technological academy named after V.A. Degtyarev», kitkgta@mail.ru

Fusibility within the system GdCl3-NaCl-KCl has been studied by the method of differential thermal analysis and the fusibility diagram has been made. Density has been defined and the values of melts mole volumes for the system GdCl3 - NaCl-KCl have been calculated in a wide range of temperatures and component concentrations, their isothermal projections have been made. Analysis of the results obtained indicates the complex nature of component interactions.

DIAGRAM OF E-pH SYSTEM Cu - H2SO4 - H2O

A. G. Tyurin, A. I. Biryukov Chelyabinsk State University, tag@csu.ru

The electrochemical equilibrium diagram of copper in highly acidic sulfate environment. It is shown that in these conditions may be subject to copper sulphide or sulphate, but not the oxide to form a passivation film Cu₂O/CuO.

DIAGRAMS OF CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL STABILITY **OF Fe-Ge SYSTEM ALLOYS**

A. G. Tyurin, I. I. Kanat'eva, P. A. Nikolaychuk

Chelvabinsk State University, tag@csu.ru, npa@csu.ru

The standard Gibbs energies of formation of intermatallides Fe₆Ge₅, FeGe, FeGe₂ are estimated. Thermodynamic properties of α - and β - solid metallic solutions of Fe – Ge system and spinel solutions of Fe₁O₄ - Fe₂GeO₄ system are determined. The state diagram of Fe - Ge - O system and the potential - pH diagram of Fe - Ge - H₂O system at 25°C are plotted.

PHASE EQUILIBRIA IN THE TERNARY SYSTEM Co-Cr-Mo AT 1375 K

Shaipov R.Kh., Kerimov E.Yu., Leonov A.V., Slyusarenko E.M.

Lomonosov Moscow State University, Chemical department, Moscow, Russia

In cobalt angle of the ternary system Co-Cr-Mo at 1375 K there phase equilibria ε -Co + γ -Co + μ , γ -Co + μ + R and γ -Co + σ + R have been determined by complex of the methods of physic-chemical analysis.

THE STUDY OF POLYMORPHIC TRANSFORMATIONS IN THE SYSTEM POTASSIUM MOLYBDATE KBr-KVO₃-K₂MoO₄

M.O. Shashkov, E.I. Frolov, I.K. Garkushin Samara State TechnicalUuniversity

Differential thermal analysis method studied polymorphic transformations in potassium molybdate system KBr-KVO3-K2MoO4 The compositions and melting points corresponding to the polymorphic transition K₂MoO₄ 1(δ/γ): KBr-21,7%; KVO₃-72,3%; K₂MoO₄-6 %, the melting point of 476 °C, 2(γ/β): KBr-19%; KVO3-78%; K₂MoO₄-3%, the melting point of 450 °C, 3(γ/β): KBr-6%; KVO₃-89%; K₂MoO₄ 5%, the melting point of 450 °C.

311