

Зміна вмісту полімерної сірки в продукті в часі

Час зберігання продукту, доби	Вміст полімерної сірки в продукті, %	
2	43.9	44.2
3	39.9	40.0
4	37.8	37.0
5	38.2	37.6
6	37.2	36.0
50	31.5	32.0
150	30.0	30.03
190	29.9	30.0

На перших порах вміст полімерної сірки в продукті зменшувався досить інтенсивно, а надалі – швидкість реверсії стає незначною і вміст полімерної сірки стабілізується. Можна стверджувати, що з часом в зразках відбуваються процеси, які перешкоджають реверсії полімерної модифікації в ромбічну. Найбільш імовірно, що поряд з процесом руйнування полімерних ланцюгів і конформацією їх у циклічні алотропи проходить їх взаємодія з утворенням кристалічної фази за зазначеним вище механізмом. Отримані результати накреслюють подальші напрямки дослідження процесу отримання полімерної сірки з тіосульфатних розчинів.

1. Знак З.О., Гелеш А.Б., Гуглич С.І. Одержання полімерної сірки кислотним розкладом тіосульфату натрію // Шоста наук. конф. “Львівські хімічні читання – 97”. 1997. С.190.
2. Знак З.О., Гелеш А.Б., Гуглич С.І. Утилізація тіосульфатних розчинів з одержанням нерозчинної сірки // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. 1997. № 333. С.19-21.
3. Яворський В.Т., Знак З.О., Гелеш А.Б. Отримання стабілізованої полімерної сірки кислотним розкладом натрію тіосульфату // Вісн. ДУ “Львівська політехніка”. 1999. № 361. С.11-15.
4. Meyer. Sulfur, Energy and Environment, Amsterdam – Oxford – New York, 1977.

УДК 669.018

Оленич Р.Р., Знак З.О.

ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТНР

РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ Ta-Fe-Ge

© Оленич Р.Р., Знак З.О., 2000

За результатами рентгенофазового аналізу побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи Ta-Fe-Ge при 1070 К. Вперше виявлено 4 нові тернарні сполуки.

The isothermal section of phase diagram of the system Ta-Fe-Ge by means of X-ray analysis at 1070 K has been built. 4 ternary compounds have been synthesized for the first time.

Практична цінність сплавів перехідних металів з германієм спричиняє важливість для сучасної неорганічної хімії синтезу нових сполук для створення нових функціональних матеріалів. Теоретичною основою для цього є діаграми стану систем, які відображають взаємодію компонентів, визначення кристалічної структури утворених сполук, а також вивчення умов їх утворення.

Дана робота є частиною систематичного дослідження взаємодії компонентів у потрійних системах $R-R'-Ge$, де R – перехідний метал V групи, R' – перехідний метал VIII групи.

Мета даної роботи – дослідження взаємодії танталу з залізом і германієм в повному концентраційному інтервалі при 1070 К.

Подвійні системи Ta-Fe, Ta-Ge і Fe-Ge вивчені достатньо [1-3]. Потрійна система Ta-Fe-Ge раніше систематично не досліджувалась. З літератури відомо лише про утворення сполуки TaFeGe [4] із структурою типу TiNiSi.

Фазові рівноваги у системі Ta-Fe-Ge вивчалися методом рентгенівського фазового аналізу 39 подвійних і 172 потрійних сплавів, виготовлених в електродуговій печі в атмосфері очищеного аргону. Для одержання сплавів застосовували метали високої чистоти (99,9 % основного компонента). Термічну обробку сплави проходили в евакуйованих кварцових ампулах при 1070 К в електропечах з автоматичним регулюванням температури протягом 500 год і гартувалися в холодній воді. Фазові рівноваги в системі вивчали за дебаєграмами (камери РКД-57, СгК-випромінювання). Періоди решіток сполук уточнювали за дифрактограмами (ДРОН-3М, CuK_{α} -випромінювання).

Результати фазового аналізу сплавів системи Ta-Fe-Ge при 1070 К наведено на рис. 1.

У подвійних системах Ta-Fe, Ta-Ge, Fe-Ge підтверджено літературні дані [1-3] про існування бінарних сполук TaFe₂ (стр. тип MgZn₂), TaFe (стр. тип W₆Fe₇), Ta₃Ge (стр. тип Fe₃P), Ta₅Ge₃ (стр. тип W₅Si₃), TaGe₂ (стр. тип CrSi₂), Fe₃Ge (стр. тип Ni₃Sn), Fe₅Ge₃ (стр. тип Ni₂In), Fe_{1,3}Ge (стр. тип Pd₁₃Tl₉) і FeGe₂ (стр. тип CuAl₂).

Бінарні сполуки системи Fe-Ge практично не розчиняють тантал. Значну кількість третього компонента (германію) розчиняють сполуки TaFe₂ і TaFe (до 0,22 і 0,10 мол. частки

германію відповідно). Зі зростанням вмісту германію періоди решітки сплавів, розміщених вздовж ізоконцентрації 0,33 мол. частки Та, зростають від $a = 0,4820(2)$ нм, $c = 0,7854(4)$ нм (для складу TaFe₂) до $a = 0,4876(3)$ нм, $c = 0,7942(5)$ нм (для складу TaFe_{1,3}Ge_{0,7}) (рис. 2).

Розчинність заліза в бінарних сполуках Ta₃Ge і Ta₅Ge₃ не перевищує 0,05 мол. ч. Fe.

У системі Ta-Fe-Ge, крім раніше відомої сполуки TaFeGe, виявлено існування при 1070 К чотирьох нових сполук: Ta₇Fe₂Ge, ~Ta₅Fe_{2,3}Ge, Ta₄FeGe і TaFe₆Ge₆.

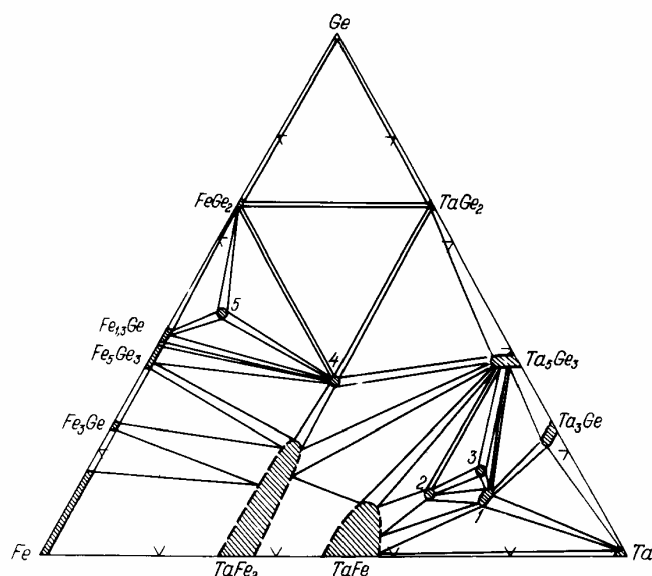


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи Ta-Fe-Ge при 1070 К.

Сплави, які відповідають за складом більшості тернарних сполук, містять призматичні і пластинчасті кристали цих сполук. Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що їх структури належать до відомих структурних типів, тому ідентифікація сполук і визначення кристалографічних характеристик проводилися порошковим методом. Кристалографічні характеристики одержаних тернарних сполук наведені в таблиці.

Кристалографічні характеристики тернарних сполук системи Ta-Fe-Ge*

№ п/п	Сполуки	Структурний тип	Просторова група	Періоди решітки, нм		
				a	b	c
1	Ta ₇ Fe ₂ Ge	Mo ₃ CoSi	I4/mcm	1,3426	-	0,5071
2	~Ta ₅ Fe _{2,3} Ge	структура невідома				
3	Ta ₄ FeGe	Al ₂ Cu	I4/mcm	0,6229	-	0,5082
4	TaFeGe	TiNiSi	Pnma	0,6253	0,3770	0,7258
5	TaFe ₆ Ge ₆	HfFe ₆ Ge ₆	P6/mmm	0,5018	-	0,8025

* Номер сполуки в таблиці відповідає її номеру на рисунку ізотермічного перерізу діаграми стану системи

Неідентифікованою залишилася лише сполука ~Ta₅Fe_{2,3}Ge, оскільки одержати монокристал цієї сполуки для проведення рентгеноструктурного дослідження нам не вдалося.

На основі сполуки Ta₇Fe₂Ge існує невелика область гомогенності (0,10-0,13 мол. частки Ge) вздовж ізоконцентрати ~0,70 мол. ч. Та. Інші сполуки характеризуються постійним складом.

Система Ta-Fe-Ge за характером взаємодії компонентів і структурою сполук подібна до системи Nb-Fe-Ge [4]. Більшість тернарних сполук однакового складу в них є ізоструктурними або мають споріднені структури, наприклад, TaFeGe і NbFeGe (споріднені структурні типи TiNiSi і TiFeSi відповідно), TaFe₆Ge₆ і NbFe₆Ge₆ (нові представники структурного типу HfFe₆Ge₆ [5]), Ta₇Fe₂Ge і Nb₉Fe₃Ge₂ (структурний тип Mo₃CoSi). Обидві системи, в яких всі три компоненти суттєво відрізняються між собою, характеризуються утворенням потрійних сполук. Разом з тим, відмінності між цими системами, зв'язані як з величиною атомного радіуса, так і з електронною будовою атомів перехідних металів Y групи Nb і Ta, проявляються в дещо зміненому характері фазових рівноваг, в складі і кристалічній структурі утворених тернарних сполук.

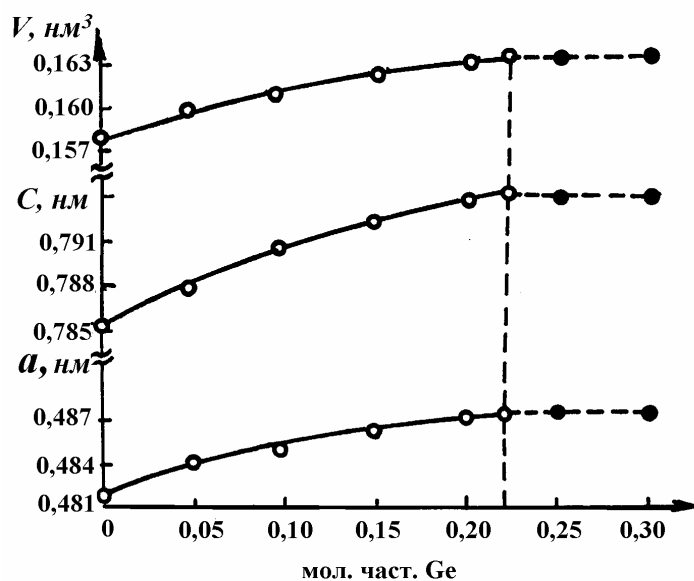


Рис.2. Зміна періодів решітки і об'єму елементарної комірки в області гомогенності сполуки TaFe_{2-x}Ge_x (0 ≤ x ≤ 0,66)

1. Raman A. On the tantalum-iron system // Trans. Indian Inst. Metals. 1966. 19. P.202-205.
2. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Т.1,2. М., 1970.
3. Шанк Ф. Структуры

двойных сплавов. М., 1973. 4. Jeitschko W., Jordan A.G., Beck P.A. E-phases in ternary systems with transition metals and silicon or germanium // *Trans. Metallurg. Soc. AIME*. 1969. 245. № 2. P.335-339. 5. Оленыч Р.Р., Ярмолюк Я.П. Системы ниобий-железо, кобальт-германий / Львов. политехн. ин-т, Львов, 1984. Деп. в УкрНИИНТИ 29.01.85, № 186. 6. Оленыч Р.Р., Аксельруд Л.Г., Ярмолюк Я.П. Кристаллическая структура тернарных германидов RFe_6Ge_6 ($R=Sc, Ti, Zr, Hf, Nb$) и RCo_6Ge_6 ($R=Ti, Zr, Hf$) // Докл. АН УССР. Сер.А. 1981. № . С.87-91.

УДК 661.832 (088.8)

Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М.
ДУ “Львівська політехніка”, кафедра ХТНР

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ТРИВАЛОСТІ ПРОЦЕСУ НА ПОКАЗНИКИ ЕКСТРАГУВАННЯ ХЛОРИДУ НАТРІЮ З ГАЛІТО-ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ЗАЛИШКУ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Перекупко Т.В., Кропивницька Л.М., 2000

Вивчено екстрагування хлориду натрію з галіто-лангбейнітового залишку калійних виробництв. Показаний вплив температури і тривалості процесу на вихід і склад одержаного низькохлоридного продукту. Підбрані оптимальні умови процесу.

The extraction of sodium chloride from halite- and langbeinite-contained waste of potassium productions was studied. The effect of temperature and time of process on the yield and composition of chloride-poor product derived was shown. The optimal conditions of the process were selected.

За діючою схемою переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття утворюються великі обсяги галіто-лангбейнітового залишку (ГЛЗ), в який переходить понад 60 % від маси початкової руди. В даний час цей відхід не переробляється, а скидається у хвостосховища або використовується для закладання вироблених просторів калійних копалень. Середній мінеральний склад ГЛЗ такий (мас.%): галіт $NaCl$ 58-55; лангбейніт $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ 15-20; каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ 2-4; кізерит $MgSO_4 \cdot H_2O$ 6-7; полігаліт $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 9-10; глинисті домішки 6-7 [1]. За умови вилучення з нього хлориду натрію продукт можна з успіхом використовувати як калійно-магнієве добриво пролонгованої дії, особливо ефективно на кислих та слабокислих ґрунтах, або подати на подальшу переробку з одержанням концентрованих калійних добрив (калімагнезії і сульфату калію). Відомо, що одними з найкращих екстрагентів хлориду натрію з твердих продуктів є водні розчини органічних речовин, які дають змогу селективно вилучити галіт із залишку при значно вищому порівняно з іншими розчинниками виході лангбейнітового концентрату. Окрім того, екстрагування галіту водою або водними сольовими розчинами