

Використовуючи значення енергій Гіббса реакцій (1), (4), з умови участі в процесах одного моля  $\text{CH}_4$  нами розраховано значення констант рівноваги цих процесів при різних температур (див. таблицю). Ці значення констант рівноваги нами використано для розрахунку рівноважного складу продуктів відновлення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Як показали результати досліджень (рис. 3, 4), початок фосфорування під час відновлення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  метаном у присутності хлору лежить у межах температур 700–800°. При 800 К концентрація фосфору у рівноважній газовій суміші становить 1,8 %. У цьому самому температурному режимі спостерігається виділення оксиду вуглецю та водню. За 800 К концентрація  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  у газових продуктах становить 14,8 і 29,6 %. Підвищення температури веде до збільшення концентрацій і за 1000 К парціальні тиски фосфору,  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  становлять відповідно 3,9, 31,2 і 62,4 %. У протилежність до цих компонентів вміст хлору та метану в рівноважній газовій суміші зменшується і за 1000 К становить 0,6 і 1,9 % відповідно. Підвищення вмісту хлору в суміші з метаном призводить до прискорення окислення метану фосфатом і до одночасного утворення хлоридів фосфору. У разі проведення процесу за сумарною схемою рівняння (4) за 600 К в рівноважній газовій суміші можливо утворення  $\text{PCl}_3$  з концентрацією 7,2 %. При цьому вміст  $\text{CO}$  і  $\text{H}_2$  в суміші може становити відповідно 28,9 і 57,8 %. Концентрація  $\text{CH}_4$  і  $\text{Cl}_2$  за рахунок їх участі в окисно-відновлювальному процесі зменшується і становить відповідно 3,5 і 2,6 %. Підвищення температури до 800 К призводить до суттєвого прискорення процесу. Ступінь перетворення  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  за 800 К може становити 99,8 %. Рівноважна газова суміш повинна вміщувати переважно  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  і  $\text{PCl}_3$ . За 800 К у рівноважній газовій суміші можливий вміст :  $\text{H}_2$  – 62,4 %,  $\text{CO}$  – 31,2 %,  $\text{PCl}_3$  – 3,9 %,  $\text{CH}_4$  – 1,9 %,  $\text{Cl}_2$  – 0,6 %. Аналізуючи одержані результати, можна зробити висновок, що введенням добавок хлору до природного газу можна знизити температурний режим відновного процесу до 800–1000 К. Зміною температурного режиму та кількості добавок хлору процес можна спрямувати на одержання елементного фосфору та його хлоридів.

1. Сеньковський Ю.Н., Глушков В.В., Сеньковський А.Ю. Фосфорити Запада України. – К.: Наукова думка, 1989. – 132 с. 2. Крикливий Д.И. К вопросу применения природного газа в высокотемпературных восстановительных процессах // ЖПХ. – 2004. – № 4. – С. 845–849. 3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 525 с. 4. Крикливий Д.И., Климович М.А. Исследование активности газовых восстановителей и методов выбора их в высокотемпературных восстановительных процессах // ЖПХ. – 1991. – № 11. – С. 2242–249.

УДК 661.21.06

Я.А. Калимон, З.О. Знак, І.В. Позняк  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

## ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

© Калимон Я.А., Знак З.О., Позняк І.В., 2005

Досліджено фізико-хімічні властивості системи  $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ .

Physical and chemical properties of system  $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  are investigated.

**Постановка проблеми.** На багатьох коксохімічних підприємствах України у вигляді відходу у значних кількостях накопичується і не утилізується відпрацьований поглинальний розчин, що є сумішшю солей натрію тіоціанату та у значних кількостях натрію тіосульфату. Враховуючи те, що навіть на одному коксохімічному підприємстві орієнтовна кількість відпрацьованого розчину становить 15000 м<sup>3</sup>/рік і він є екологічно небезпечним, виникає гостра потреба його перероблення.

Одним із можливих шляхів перероблення цих відходів є кислотний розклад натрію тіосульфату з одержанням полімерної сірки, яка широко використовується у багатьох галузях промисловості, передусім в шинній. Оскільки попередніми дослідженнями було встановлено негативний вплив натрію тіоціанату на вихід цільового продукту та його головні характеристики, тому було проведено вивчення фізико-хімічних властивостей сольової системи  $\text{NaCNS} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  з метою встановити оптимальні умови, необхідні під час розроблення технології розділення досліджуваної сольової системи.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Одним з можливих напрямків розділення зазначених відходів є висолування одного компонента системи ( $\text{NaCNS}$ ) іншим ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) [1, 2].

Мета роботи полягає у дослідженні фізико-хімічних властивостей сольової системи  $\text{NaCNS} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  та в отриманні даних, необхідних під час розроблення технології розділення системи на компоненти.

**Методи досліджень і матеріали.** Систему вивчали ізотермічним методом розчинності, в'язкості та густини фізико-хімічного аналізу за 20, 40 і 60 °С. Суміш насиченого розчину натрію тіоціанату марки х.ч. і натрію тіосульфату марки ч.д.а. завантажували у скляний реактор з мішалкою, який поміщали у термостат. Точність термостатування  $\pm 1^\circ$ . За безперервного перемішування рівновага фаз у системі встановлювалась протягом 10–15 год. Проби рідкої фази відбирали піпеткою з фільтрувальною насадкою за температури досліджу. Склад рідкої фази визначали аналітично за відомими методиками – об'ємними йодометричними. В'язкість розчинів вимірювали віскозиметром, густину визначали пікнометрично за ізотермічних умов.

**Результати досліджень.** На основі отриманих експериментальних даних побудовано політерму розчинності системи  $\text{NaCNS} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  в діапазоні 20–60° (рис. 1).

Об'ємну політермічну діаграму побудовано в трьох взаємно перпендикулярних координатах: на осях абсцис  $X$  і ординат  $Y$  відкладали концентрації натрію тіосульфату і тіоціанату ( $y\%$ ), по осі  $Z$  – температуру. Діаграма ділиться евтонічним ребром  $E_1E_2E_3$  на дві області кристалізації твердих фаз вихідних речовин. Область  $E_1E_2E_3A_3A_2A_1$  відповідає кристалізації різних гідратних форм натрію тіосульфату. Ділянка поверхні  $E_1E_2MA_2A_1$  характеризує процес кристалізації пентагідрату, який за температури 47...48° переходить у дигідрат. Область  $E_1E_2E_3C_3C_2C_1$  відповідає виділенню в тверду фазу натрію тіоціанату.

Система  $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  у вивченому інтервалі температур належить до простого евтонічного типу. Взаємодія її компонентів приводить лише до взаємного висолування і утворення простої евтоніки. Склад евтонічних розчинів і характер ізотерм розчинності 20 і 40° вказує на значну висолуючу дію добре розчинного натрію тіоціанату на менш розчинний тіосульфат. Ефективність висолування зростає із зниженням температури, що наглядно видно із рис. 1.

Ефект висолування солей з однойменним іоном можна розглядати як процес, що значною

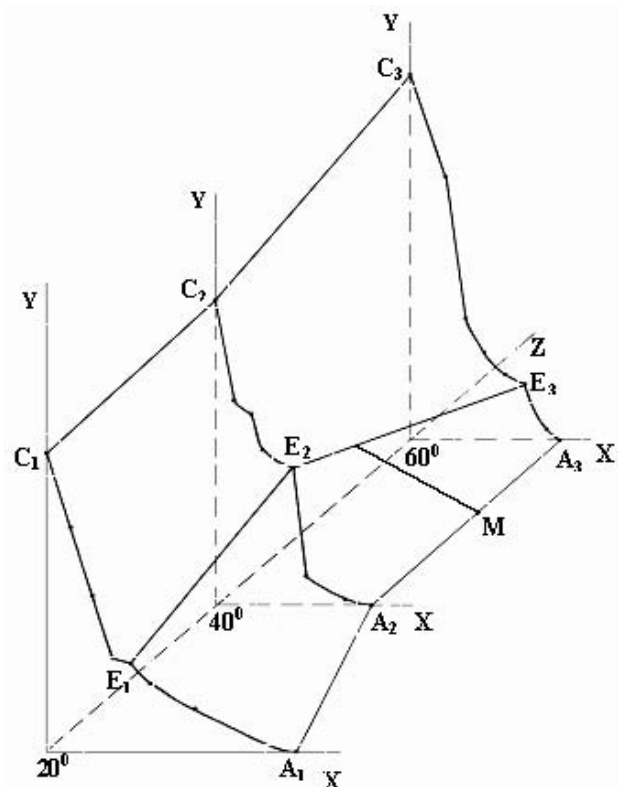


Рис. 1. Політерма розчинності системи  $\text{NaCNS} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

мірою залежить від таких факторів, як гідратація іона висолювача, його вплив на взаємну впорядкованість молекул води у водних розчинах, ослаблення міжйонних сил притягання (аніон – катіон) [3].

У цьому випадку висолювання натрію тіоціанату, ймовірно, можна пояснити тим, що аніон  $\text{CNS}^-$  утворює в потрійній системі більш міцний зв'язок з катіонами  $\text{Na}^+$ , ніж аніон  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Ймовірно, що ближня впорядкованість іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  характеризується менш міцним зв'язком, ніж  $\text{Na}^+$  і  $\text{CNS}^-$ . Це твердження підтверджується низькою температурою розкладу натрію тіосульфату (стійкий до  $120^\circ$ ), тоді як натрію тіоціанат плавиться лише за  $323^\circ\text{C}$ .

Температурний хід розчинності натрію тіоціанату у воді суттєво відрізняється від ходу розчинності натрію тіосульфату у вивченому інтервалі температур. Збільшення розчинності натрію тіосульфату із зростанням температури вказує на підвищену чутливість ближньої впорядкованості іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  до теплового руху складових частин, що ускладнюють його утворення. Збільшення теплового руху за своїм впливом на розчинність аналогічне деякому послабленню сил міжйонної взаємодії, що пояснюється зростанням висолюючої дії натрію тіосульфату із зростанням температури.

Враховуючи технологічні міркування, а також для повнішої характеристики системи  $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  і з'ясування взаємовпливу її компонентів нами були вивчені густина і в'язкість насичених розчинів системи за  $20, 40$  і  $60^\circ$ .

Особливості геометричної форми ізотерм розчинності системи знайшли своє відображення на кривих ізотерм в'язкості насичених розчинів за тих самих температур.

Густина насичених розчинів системи  $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  збільшується пропорційно кількості розчинених речовин. Слід відзначити, що в'язкість чутливіша до структурних перетворень розчину, викликаних зміною концентрацій його компонентів. Це підтверджується формою кривих ізотерм в'язкості за  $20, 40$  і  $60^\circ\text{C}$  (рис. 2). Так, збільшення масової концентрації натрію тіосульфату в насиченому розчині натрію тіоціанату призводить до зменшення в'язкості розчину, хоча його концентрація при цьому збільшується. Спостерігається так звана "від'ємна" в'язкість – явище, яке пов'язане з порушенням структури розчинника розчиною речовиною [3].

Ймовірно, "від'ємно" гідратований іон  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  збільшує трансляційний рух найближчих молекул води, руйнуючи її структуру.

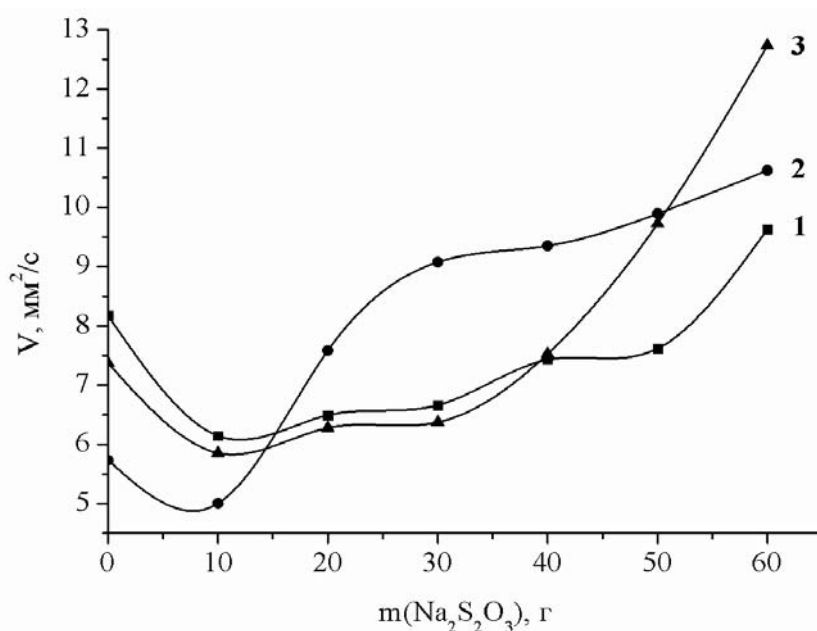


Рис. 2. Ізотерми в'язкості насичених розчинів системи  $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  за  $^\circ\text{C}$ :  
1 –  $20$ ; 2 –  $40$ ; 3 –  $60$

**Висновок.** Проведено фізико-хімічне дослідження системи  $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ , визначення залежності в'язкості та густини системи від температури дало можливість отримати дані, необхідні під час розроблення технології розділення досліджуваної сольової системи, вибору та розрахунку необхідного апаратурного оформлення процесу.

1. Самолов О.Я. Структура водних розтворів електролитів і гидратация іонів. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 240 с. 2. Киргинцев А.Н., Трушнікова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. – Л.: Химия, 1972. – 310 с. 3. Мищенко К.П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1976. – 186 с.

УДК 543.544+514.7.543:547.26'.122

**С.В. Рожков, І.П. Полюжин\*, В.І. Ткаченко\*\***

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра технології біологічно активних сполук, фармації та біотехнології,  
\*кафедра аналітичної хімії,

\*\*Державний науково-дослідний та контрольний інститут  
ветпрепаратів і кормових добавок

## **РОЗРОБКА ОПТИМАЛЬНИХ УМОВ РОЗДІЛЕННЯ S-ЕСТЕРІВ ТІОСУЛЬФОКИСЛОТ МЕТОДОМ ОФ-ВЕРХ**

© Рожков С.В., Полюжин І.П., Ткаченко В.І., 2005

Подано результати пошуку оптимального складу метанольного елюенту для розділення методом обернено-фазовою високоефективною хроматографією восьми тіоестерів 4-амінобензентіосульфоїкислоти з такими спиртовими фрагментами:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Повне розділення в межах ацетильованих та неацетильованих за аміногрупою сполук досягається для елюенту –  $\text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} = 40 : 60$  мас. %.

The results are presented for investigation of optimal composition of methanol mobile phase as connection to the separation of eight thioethers of 4-aminobenzenthiosulpho acid with following alcohol fragments:  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Full separation was achieved within compounds acetylated and non-acetylated on amino group at such eluent composition as  $\text{MeOH} : \text{H}_2\text{O} = 40 : 60$  % w.

**Постановка проблеми.** Естери тіосульфоїкислот  $\text{R}-\text{SO}_2-\text{S}-\text{R}'$  застосовуються не тільки для лікування грибкових захворювань [1], але й як біоциди для захисту різних засобів виробництва [2]. Однак хроматографічні методи аналізу, зокрема обернено фазова високоефективна рідинна хроматографія (ОФ-ВЕРХ), розроблені для S-естерів тіосульфоїкислот недостатньо.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У роботах [3, 4] показано, що порівняно з спектрофотометрією доцільнішим методом з погляду достовірності визначення в масі етилового S-естеру 4-амінобензентіосульфоїкислоти (есулану) як субстанції є метод ВЕРХ. У цих роботах використовували елюент, у якому органічним модифікатором був ацетонітрил. При цьому повний час аналізу згідно з [3, 4], враховуючи вихід з хроматографічної колонки п-нітротолуолу (внутрішнього стандарту), становив 40 хвилин. У рідинній хроматографії для певного сорбенту оптимізація умов аналізу здійснюється на основі підбору складу рухомої фази.

**Мета роботи** – розробка оптимальних умов розділення тіоестерів 4-амінобензол- та 4-ацетил-амінобензолтіосульфоїкислот з алкільними замісниками методом ОФ-ВЕРХ у разі використання метанольного елюенту.