

- ввести тамбура безопасности, позволяющие секционировать наиболее опасные производственные участки;
- внутри секций установить очистные комплексы, позволяющие очищать производственную атмосферу;
- при организации тамбуров безопасности, применять водовоздушную среду, обеспечивающую непрохождение через тамбур волны взрыва;
- изучить возможность состава шахтной атмосферы снижающего параметры процесса горения, не носящие катастрофический характер для обслуживающего персонала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бариков А.Н., Корольченко А.Я. Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения / Справочник. - М.: Химия. Т. 1., 2. 1990. –880 с.
2. Бесчастнов М.В. Промышленные взрывы оценка и предупреждение. М.: "Химия", 1991. - 432 с.
3. Нецепляев М.И., Любимова А.И., Петрухин П.М. и др. Борьба с взрывами угольной пыли в шахтах. – М.: Недра, 1992. – 298 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ

ТРИХЛОРФОСФАЗОСОЕДИНЕНИЙ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ЯКР-СПЕКТРОСКОПИИ

Сойфер Г.Б., Шуров С.Н.

*Пермский государственный университет
Пермь, Россия*

Строение десяти молекул трихлорфосфазосоединений типа $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NR}$ с $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}(\text{CF}_3)_3$, $\text{CCl}(\text{CF}_3)_2$, CCl_2CF_3 , CCl_3 , CCl_2CCl_3 , $\text{CCl}(\text{CCl}_3)_2$, COClF_3 и COCl_3 рассмотрено на основе комплексного подхода с использованием результатов выполненных в настоящей работе квантовохимических расчётов и измеренных ранее [1] частот ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) хлора-35. Конформационная специфика названных соединений, обусловленная пространственной относительной ориентацией связей P–Cl и N–C фрагмента $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}$, отражается в его рассчитанных геометрических параметрах, а также в спектрах ЯКР хлора-35 группы PCl_3 , тройственный характер которых отчётливо соотносится со структурными особенностями молекул.

Сравнение выводов из проведённых расчётов молекулярной геометрии квантовохимическими полуэмпирическими и неэмпирическими методами продемонстрировало большую эффективность последних с преимущественным значением уровня MP2/6-31G*. В результате сопоставления расчётных и квадрупольно-резонансных данных установлено, что в исследованных три-

хлорфосфазосоединениях только $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}\text{Cl}(\text{CCl}_3)_2$ имеет *син*-перипланарное взаиморасположение одной из связей P–Cl и связи N–C, тогда как у всех остальных молекул конформация является *анти*-перипланарной.

Дополнительно проведена корреляция между полученными из расчётов зарядами атомов хлора групп PCl_3 и соответствующими частотами ЯКР, показавшая согласованность этих параметров в их отношении к структурным особенностям изученных молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кюнцель И.А., Сойфер Г.Б. Каталог спектров ЯКР ^{35}Cl соединений фосфора, содержащих связь P–Cl. Ч.1. Препринт. Пермь: Изд-во ТГУ. Перм. отделение, 1991.

О ПРЕПОДАВАНИИ ОСНОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРОГОВЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРОТЕКАНИЯ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

Чеботарёв В.К., Ильина Е.Г., Пасека А.Е.,

Полякова И.Ю., Терентьев Р.А.

*Алтайский государственный университет
Барнаул, Россия*

Развитие теоретических знаний, применение ЭВМ позволяет в настоящее время найти подходы к прогнозированию использования аналитических реагентов в различных методах анализа. Весьма актуально прогнозирование возможности использования аналитических реагентов в самых распространённых методах анализа – титриметрических. Разработка титриметрических методик количественных определений с различной фиксацией конечной точки титрования, с использованием различных химических реакций при определении индивидуальных веществ и их смесей продолжается и в настоящее время. Экспериментальный поиск оптимальных условий титрования – длительный и трудоёмкий процесс, потому теоретические способы прогнозирования использования реагентов-титрантов с выявлением их полных возможностей для хорошо известных и новых реагентов представляют большой интерес. Вершиной любой исследовательской работы является возможность теоретического расчета – прогноза результатов будущего эксперимента. В титриметрических методах анализа, как и в любых других, это особенно важно, так как позволяет значительно сэкономить время на разработку новых методик.

Наиболее подходящими критериями прогнозирования титрования индивидуальных соединений для аналитических реакций, на наш взгляд, могут быть:

а) теоретические кривые титрования,

- б) константы равновесия реакций,
в) степени протекания реакций (СП%) в точке стехиометричности (т.с.) [1-15].

Анализ этих критериев показывает, что лучшими являются степени протекания реакций, так как отличаются универсальностью, большой информативностью, простотой, доступностью, что позволяет рассчитать все нужные параметры методик и оптимальные условия при титровании индивидуальных веществ: 1. определить возможности использования данного реагента для индивидуального титрования различных веществ; 2. раскрыть более полно возможности уже известных и новых реагентов; 3. спрогнозировать оптимальные концентрации титранта и определяемого компонента; 4. выявить пороговые концентрации определяемого компонента и титранта; 5. спрогнозировать возможную ошибку определений; 6.

расширить возможности применения реагента, используя его для титрования веществ, которые в стандартных условиях не титруются; 7. определить избирательность титрований и возможность титрования многокомпонентных смесей; 8. выявить потребность (необходимость) направленного синтеза реагентов исследуемого класса с нужными аналитическими свойствами; 9. значительно сократить время на экспериментальную разработку методик при исследовании различных титрантов [16, 17].

Степень протекания индивидуальной реакции показывает, какая часть определяемого вещества в процентах вступила в реакцию с титрантом в т.с.

Уравнение для расчета степеней протекания аналитических реакций любого типа с образованием бинарных соединений:

$$СП = 100 - \frac{C_{m.c.} \cdot (V_{опр.} + V_{тит.}) \cdot 100}{C_{опр.} \cdot V_{опр.}} \%, \quad (1)$$

Для реакций осаждения любой стехиометрии уравнение (1) примет следующий вид:

$$СП = 100 - \frac{m \cdot S_{M_n A_m} (V_{опр.} + n \cdot V_{тит.}) \cdot 100}{C_{опр.} \cdot V_{опр.}} \%. \quad (2)$$

В уравнениях 1 и 2 $C_{опр.}$ и $C_{т.с.}$ – соответственно молярная концентрация определяемого компонента и определяемого компонента в точке стехиометричности с учетом изменения объема раствора; m и n – стехиометрические коэффициенты в реакции осаждения; $^sM_n A_m$ – раствори-

мость; $V_{опр.}$ и $V_{тит.}$ – объемы определяемого компонента и титранта [17].

Прогноз использования реагентов – титрантов лимитируется пороговой степенью протекания реакции ($СП_{порог}=99,80\%$), величина которой рассчитана теоретически и проверена экспериментально.

Таблица 1. Степени протекания реакций в т.с. при аргентометрических титрованиях неорганических ионов

$Ag_n A$ ПР СП%	Ag_3AsO_3 $1,00 \cdot 10^{-17}$ 99,90	Ag_3AsO_4 $1,00 \cdot 10^{-22}$ 99,98	$AgBr$ $5,30 \cdot 10^{-13}$ 100,0	$AgCN$ $1,40 \cdot 10^{-16}$ 100,0
Ag_2CO_3 $1,20 \cdot 10^{-12}$ 99,80	$AgCl$ $1,78 \cdot 10^{-10}$ 99,97	Ag_2CrO_4 $1,10 \cdot 10^{-12}$ 99,80	$Ag_3Co(CN)_6$ $3,90 \cdot 10^{-26}$ 100,0	$Ag_3Fe(CN)_6$ $1,00 \cdot 10^{-22}$ 100,0
$Ag_4Fe(CN)_6$ $8,50 \cdot 10^{-45}$ 100,0	Ag_2HVO_4 $2,00 \cdot 10^{-14}$ 99,95	AgJ $8,30 \cdot 10^{-17}$ 100,0	Ag_3PO_4 $1,30 \cdot 10^{-20}$ 99,98	Ag_2S $6,30 \cdot 10^{-50}$ 100,0
$AgCNS$ $1,10 \cdot 10^{-12}$ 100,0	Ag_2SO_3 $1,50 \cdot 10^{-14}$ 99,95	$AgSeCN$ $4,00 \cdot 10^{-16}$ 100,0	Ag_2SeO_3 $4,80 \cdot 10^{-16}$ 99,99	AgN_3 $2,90 \cdot 10^{-9}$ 99,89
$AgOH$ $1,95 \cdot 10^{-8}$ 99,72	$AgJO_3$ $3,00 \cdot 10^{-8}$ 99,65	$AgVO_3$ $5,00 \cdot 10^{-7}$ 99,58	$Ag_2C_2O_4$ $3,50 \cdot 10^{-11}$ 99,38	$AgReO_4$ $7,95 \cdot 10^{-5}$ 82,17

$C > 99,99 = 100,0\%$; $C < 99,80$ титрование невозможно

В табл. 1 приведены СП неорганических анионов, дающих при реакции с ионом Ag^+ малорастворимые соли с 24 анионами, для которых имеются данные по произведениям растворимо-

сти (ПР). 19 анионов возможно оттитровать (их $СП > 99,80\%$) и титрование большинства из них подтверждено литературными данными.

Титрование многокомпонентных смесей прогнозируется по степеням протекания двухкомпонентных смесей (СП%).

Степень протекания реакции двухкомпонентной смеси показывает, какая часть в процентах первого определяемого компонента вступила в реакцию с титрантом на момент смещения равновесия в сторону реакции со вторым определяемым компонентом (СП%).

$$\text{СП}' = 100 \cdot \text{ПР}_{M_m A_p}^{\left(\frac{1}{p}\right)} \cdot \text{ПР}_{M_n B_p}^{\left(-\frac{m}{n-p}\right)} \cdot C_{A^{m-}}^{-1} \cdot C_{B^{n-}}^{\frac{m}{n}} \cdot V_{(A^{m-} + B^{n-})}^{\frac{m-n}{n}} \cdot (V_{(A^{m-} + B^{n-})} + m \cdot V_{M^{p+}})^{\left(\frac{n-m}{n}\right)} \cdot 100\% \quad (3)$$

где p , m , n – стехиометрические коэффициенты реакций; $\text{ПР}_{M_m A_p}$ и $\text{ПР}_{M_n B_p}$ – произведения растворимости продуктов реакции; $V^{(A^{m-} + B^{n-})}$ – объем раствора определяемых компонентов в мл; $V_{M^{p+}}$ – объем раствора титранта на момент реакции со вторым определяемым компонентом в мл; $C_{A^{m-}}$, $C_{B^{n-}}$ – молярности определяемых компонентов [17].

$\text{Ag}_2\text{S}-100,0\text{-AgJ-40,71-AgCN-65,00-AgSeCN-99,92-AgBr-51,82-AgSCN-25,46-Ag_2\text{Fe}(\text{CN})_6-100,0\text{-AgCl-66,58-Ag}_3\text{Co}(\text{CN})_6-99,70\text{-AgN}_3-63,55\text{-Ag}_2\text{SeO}_3-1,51\text{-Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6-0,1\text{-Ag}_3\text{AsO}_4-98,34\text{-AgOH-34,98-AgIO}_3-17,72\text{-Ag}_2\text{SO}_3-25,00\text{-Ag}_2\text{HVO}_4-17,64\text{-Ag}_3\text{PO}_4-99,93\text{-AgOCN-24,50-Ag}_2\text{CrO}_4-8,33\text{-Ag}_2\text{CO}_3-47,54\text{-Ag}_3\text{AsO}_3-42,85\text{-AgVO}_3-4,42\text{-Ag}_2\text{MoO}_4-49,09\text{-Ag}_2\text{WO}_4-84,29\text{-Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4-65,00\text{-Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7-99,89\text{-AgBrO}_3-25,10\text{-Ag}_2\text{SeO}_4-8,12\text{-AgReO}_4-60,25\text{-AgClO}_2-60,67\text{-AgNO}_2-44,63\text{-Ag}_2\text{SO}_4-53,13\text{-AgMnO}_4-60,00\text{-AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2-0,00\text{-AgBO}_2-41,40\text{-Ag}_2\text{PO}_3\text{F}-98,71\text{-AgClO}_3-50,00\text{-AgSO}_3\text{NH}_2$.

Пороговая степень протекания реакций двухкомпонентных смесей, при которой в процессе титрования возникают достаточные по величине скачки титрования и погрешность опре-

длений не превышает 1%, равна $\text{СП}_{\text{пор}}=99,40\%$. То есть можно провести титрования, определив избирательность и возможность титрования многокомпонентных смесей.

Ряд последовательности протекания реакций со всеми компонентами, реагирующими с титрантом, т.е. ряд последовательности титрования можно рассчитать, опираясь на значения ПР, по концентрациям титранта, при которых начинает образовываться каждое малорастворимое соединение при заданных концентрациях определяемого иона, располагая их в порядке возрастания. Для аргентометрии ряд последовательности протекания реакций неорганических анионов с ионами серебра:

Таблица 2. Степени протекания реакций двухкомпонентных смесей (аргентометрия)+

Ионы	S^{2-}	Γ	CN^-	SeC N^-	Br^-	SC N^-	$\text{Fe}(\text{CN})_{4-6}$	Cl^-	$\text{Co}(\text{CN})_{3-6}$	N^{3-}	SeO_{2-3}	$\text{Fe}(\text{CN})_{3-6}$
S^{2-}		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Γ	100,0		40,71	79,25	99,98	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
CN^-	100,0	40,71		65,00	99,97	99,98	99,99	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
SeCN^-	100,0	79,25	65,00		99,92	99,96	99,96	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Br^-	100,0	99,98	99,97	99,92		51,82	57,38	99,70	99,88	99,98	99,99	100,0
SCN^-	100,0	100,0	99,98	99,96	51,82		25,39	99,38	99,76	99,96	99,98	99,98
$\text{Fe}(\text{CN})_{4-6}$	100,0	100,0	99,99	99,96	57,38	25,39		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Cl^-	100,0	100,0	100,0	100,0	99,70	99,38	100,0		66,58	93,86	96,41	97,21
$\text{Co}(\text{CN})$	100,0	100,0	100,0	100,0	99,89	99,77	100,0	66,5		99,9	99,98	99,96

3– 6	0	0	0	0	8	6		8		0		
– N ³	100, 0	100, 0	100, 0	100, 0	99,9 8	99,9 6	100,0	93,8 6	99,90		50,30	61,16
2– SeO ³	100, 0	100, 0	100, 0	100, 0	99,9 9	99,9 8	100,0	96,4 1	99,98	50,3 0		44,68
Fe(CN) 3– 6	100, 0	100, 0	100, 0	100, 0	100, 0	99,9 8	100,0	97,2 1	99,96	61,1 6	44,68	

Примечание: Табл.2 содержит фрагмент таблицы из 19 анионов.

Из табл.2 можно получить большой объём информации:

1. Избирательность титрования анионов: S²⁻ титруется специфично, нет мешающих ионов, т.е. сочетания этого иона с каждым из приведённой таблицы титруются с двумя скачками; остальные ионы – избирательно: титрованию I мешают CN⁻, SeCN⁻ (т.к. СП < 99,40%), менее избирательно титруется N³⁻-ион, ему мешают 10 ионов.

2. Возможность титрования двухкомпонентных смесей: S²⁻- I, S²⁻- CN⁻, S²⁻- SeCN⁻ (СП > 99,40%) и т.д., (всего 127 сочетаний по два аниона). Для определения возможности аргентометрического титрования смесей трёх- и более анионов необходимо, чтобы степени протекания аналитической реакции второго компонента в двухкомпонентной смеси с третьим, третьего с четвёртым и далее были более 99,40%. Теоретически возможно титрование трёхкомпонентных смесей, например: S²⁻- I- Br⁻, S²⁻- CN⁻- SCN⁻, I- Br⁻- Cl⁻ и т.д., (всего 400 сочетаний по три аниона); четырёхкомпонентных смесей: S²⁻- I- Br⁻- Cl⁻, S²⁻-

CN⁻- SCN⁻- Fe(CN)⁶⁻ и т.д. (всего 636 сочетаний по четыре аниона); пятикомпонентных смесей: S²⁻-

I- SCN⁻- Co(CN)⁶⁻- N³⁻ и т.д. (всего 489 сочетаний), шестикомпонентных смесей (всего 144). Двух-, трёх-, четырёх-, пяти- и шестикомпонентные смеси можно оттитровать только при определённом соотношении компонентов, так как будет оказываться действие одноимённых ионов, то есть иона с большей концентрацией.

Таким образом, найден универсальный подход к прогнозированию возможностей реагентов, благодаря которому можно рассчитать любые параметры и оптимальные условия проведения анализа, т.е. возможно спрогнозировать саму методику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Высш. шк., 1962. С. 314–319.
- Лайтинен Г.А. Химический анализ. М.: Химия, 1966. С. 54–60.
- Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1966. С. 262–307.
- Крещков А.П.. Основы аналитической химии. Кн. 2. Теоретические основы. Количественный

анализ. М.: Химия, 1971. С. 94–104, 96–98.

5. Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. М.: Мир, 1975. С. 167–192.

6. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. М.: Химия, 1977. С. 315–365.

7. Бочев П.Р. Введение в аналитическую химию. Л.: Химия, 1978. С. 243–252, 262–264, 278–281.

8. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. Кн. 1. М.: Химия, 1978. С. 142–190, 189–194, 251–255, 301–307.

9. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир, 1978. С. 143–155, 167–168, 180–188.

10. Скут Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1. М.: Мир, 1979. С. 193–199, 231–236, 249–259, 306–310, 352–363.

11. Янсон Э.Ю., Путнин Я.К. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 1980. С. 157–158, 173–180, 185–188, 192–198, 213–218, 225–230.

12. Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. шк., 1989. С. 191–202, 232–238, 257–258, 269–272.

13. Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа. М.: Высш. шк., 1989. С. 163–169, 172–177, 183–187, 192–193.

14. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Кн. 1. М.: Химия, 1990. С. 119–138, 269–284.

15. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. Кн.2. Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 1999. С. 34–56, 67–72, 82–86, 97.

16. Булатов М.Н. Прогнозирование условий осадительного титрования // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1984. Т. 27. №10. С. 1761–1764.

17. Чеботарёв В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: Монография. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 1999. 114 с.