

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.344.3

РАСТВОРИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$

© 2023 г. О. О. Рахмонов^a, А. А. Сидиков^{a, *}, Ж. С. Шукуров^a, А. С. Тогашаров^a

^aИнститут общей и неорганической химии АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77а, Ташкент, 100170 Узбекистан

*e-mail: sidikov.abdulaziz@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 11.08.2023 г.

Система $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ изучена с использованием бинарных систем и семи внутренних разрезов, а также построена политермическая диаграмма растворимости в интервале температур от -42.5 до 87.5°C . На диаграмме выделены области кристаллизации льда, шестиводного, четырехводного и двухводного хлората кальция и хлорида аммония. В изученной системе существуют три третичные точки. Система относится к сложному эвтоническому типу, ее компоненты сохраняют свою индивидуальность и показывают хорошую растворимость в воде. В разрезе $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}]-[\text{NH}_4\text{Cl}]$ изученной системы определены изменения температуры кристаллизации, вязкости, плотности, pH и показателей преломления раствора. На основании полученных результатов построена диаграмма состав–свойство разреза $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}]-[\text{NH}_4\text{Cl}]$ системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: хлорат кальция, хлорид аммония, растворимость, диаграмма, состав–свойство

DOI: 10.31857/S0044457X23601244, EDN: HUISJQ

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных проблем хлопководства республики Узбекистан является создание эффективных и комплексно действующих дефолиантов при подготовке хлопковых полей к уборке [1, 2]. В течение вегетационного периода производителям следует проводить важное агрохимическое мероприятие – дефолиацию, чтобы обеспечить раскрытие коробочек и остановить повторный рост листьев [3–5]. Одним из важных условий качественного сбора урожая хлопчатника до наступления холодов, позволяющих избежать значительных потерь, является тщательная обработка хлопчатника малотоксичными химическими препаратами, которые эффективно удаляют листья хлопчатника и ускоряют созревание молодых коробочек [6–8]. При применении эффективных дефолиантов с “мягким” действием обмен веществ в растении ускоряется, что приводит к накоплению питательных веществ. В то же время применение дефолиантов сокращает продолжительное распространение существующих заболеваний (грибковых и бактериальных) в растении до сбора урожая, что значительно снижает развитие болезни на следующий год и полностью сохраняет урожай [9–15]. Известен ряд веществ с питательными и фунгицидными свойствами, к которым относятся соединения аммония [16, 17]. Пестициды – это химические вещества, применяемые в сельском хозяйстве против бактериальных и грибковых заболеваний сельскохозяйственных культур, а фунгициды, входящие в их группу,

уничтожают возбудителей болезней в растениях, полностью или частично останавливают их развитие [18]. Применение препаратов, содержащих соединения аммония, при дефолиации хлопковых полей позволяет предотвратить заражение растений, распространение болезней, вызываемых грибами и бактериями, а также уничтожает очаги размножения возбудителей, воздействуя на мицелий и зимующие стадии грибка, поражающего растение [19, 20]. На полях, обработанных дефолиантом, препарат уничтожает вредные микроорганизмы, распространяющиеся в основном внутри тканей растений, непосредственно контактируя с патогенами с поверхности или путем всасывания их в органы растений (лист, стебель, корень) [21].

В связи с этим для физико-химического обоснования технологических процессов синтеза и получения высокоэффективных недорогих дефолиантов с фунгицидными свойствами на основе местного сырья – водных растворов, содержащих хлорат кальция и хлорид аммония, в широком диапазоне температур и концентраций изучены растворимость и физико-химические свойства компонентов в системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила тройная система хлорат кальция–хлорид аммония–вода. В работе использовали хлорат кальция, полученный путем взаимодействия хлорида кальция с хлоратом натрия в среде ацетона в соотношении

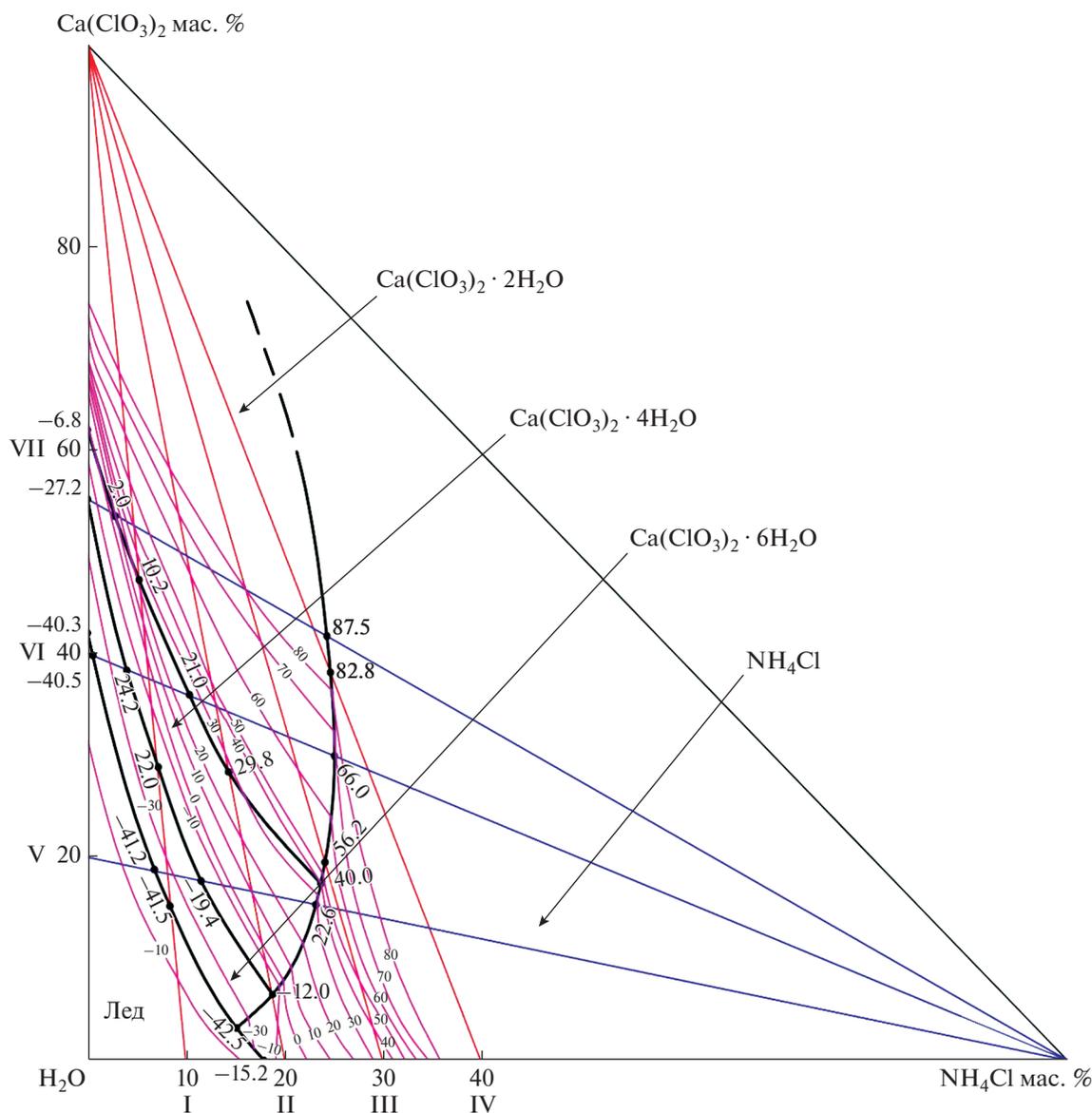


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$.

$\text{CaCl}_2 : \text{NaClO}_3 = 1 : 2$ и перекристаллизации в водном растворе двухводного хлората кальция. Бинарная система хлорат кальция–вода изучена ранее [22], и наши результаты соответствуют литературным данным. Применяли хлорид аммония марки “ч. д. а.” (99.0% ГОСТ 3773-72).

В работе использовали химические и физико-химические методы анализа: количество хлорат-иона определяли перманганатометрическим методом (ГОСТ 12257-77), кальция – объемным комплексонометрическим методом [23], содержание хлорид-иона – методом Мора [14], азота – методом Кьельдаля, углерода и водорода – микрометодом Дюма [25]. Растворимость в системе изучали визуально-политермическим методом [26] с использо-

ванием спиртового термометра ТЛ-15 с диапазоном измерения от -100 до $+20^\circ\text{C}$ и стеклянного ртутного термометра ТЛ-2 с диапазоном измерения от 0 до $+100^\circ\text{C}$ (ГОСТ 215-73). Плотность определяли пикнометрическим методом [27], вязкость – на вискозиметре ВПЖ, величину pH раствора – на pH-метре FE 20 METTLER TOLEDO, показатель преломления – на рефрактометре PAL-VX/RI ATAGO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ была исследована с использованием бинарных систем и семи внутренних разрезов и построена политермическая диаграмма растворимости в диапазоне от -42.5 до 87.5°C (рис. 1).

Таблица 1. Двойные и тройные точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$

| Состав жидкой фазы, мас. % | | | $t_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$ | Твердая фаза |
|-----------------------------|------------------------|----------------------|------------------------------------|--|
| $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ | NH_4Cl | H_2O | | |
| 41.6 | — | 58.4 | −40.3 | Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| 40.0 | 0.6 | 59.4 | −40.5 | » |
| 18.8 | 7.2 | 74.0 | −41.2 | » |
| 15.0 | 8.4 | 76.6 | −41.5 | » |
| 3.4 | 15.2 | 81.4 | −42.5 | Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ |
| — | 17.6 | 82.4 | −15.2 | » |
| 7.0 | 18.4 | 74.6 | −12.0 | $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ |
| 17.6 | 11.6 | 70.8 | −19.4 | $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 38.4 | 4.0 | 57.6 | −24.2 | » |
| 54.8 | — | 45.2 | −27.2 | » |
| 15.6 | 22.0 | 62.4 | 22.6 | $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ |
| 17.6 | 22.6 | 59.8 | 40.0 | $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ |
| 28.4 | 14.4 | 57.2 | 29.8 | $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 56.0 | 6.0 | 38.0 | 21.0 | » |
| 46.8 | 5.2 | 48.0 | 10.2 | » |
| 53.6 | 2.8 | 43.6 | 2.0 | » |
| 62.0 | 0 | 38.0 | −6.8 | » |
| 21.2 | 23.6 | 55.2 | 56.2 | $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ |
| 30.0 | 24.6 | 45.4 | 66.0 | » |
| 39.2 | 24.2 | 36.6 | 82.8 | » |
| 41.6 | 23.8 | 34.6 | 87.5 | » |

Таблица 2. Физико-химические и реологические свойства системы $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}]-\text{NH}_4\text{Cl}$

| Содержание компонентов, мас. % | | рН | $t_{\text{рист}}, ^\circ\text{C}$ | Показатель преломления, n_D | Плотность d , г/см ³ | Вязкость η , мм ² /с |
|---|------------------------|------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 40% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}$ | NH_4Cl | | | | | |
| 100 | — | 6.28 | −16.0 | 1.3772 | 1.3555 | 1.348 |
| 97.8 | 2.2 | 5.42 | −4.2 | 1.3836 | 1.2694 | 1.373 |
| 95.76 | 4.24 | 5.12 | 4.6 | 1.3885 | 1.2644 | 1.381 |
| 94.27 | 5.73 | 4.95 | 10.4 | 1.3915 | 1.2638 | 1.408 |
| 92.8 | 7.2 | 4.81 | 18.8 | 1.3949 | 1.2631 | 1.422 |
| 90.93 | 9.07 | 4.54 | 24.2 | 1.3977 | 1.2622 | 1.442 |

Разрезы I–IV были исследованы со стороны $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ в направлении угла $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, а разрезы V–VII – со стороны $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}$ в направлении угла NH_4Cl . На диаграмме выделены области кристаллизации льда, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NH_4Cl . Эта система относится к сложному эвтоническому типу, и ее компоненты сохранили свою индивидуальность. Из диаграммы системы видно, что большую часть площади занимает хлорид аммония,

который имеет меньшую растворимость по сравнению с остальными компонентами.

В системе обнаружены три тройные точки. Первая тройная точка соответствует 3.4% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 15.2% NH_4Cl и 81.4% H_2O , при температуре -42.5°C твердая фаза состоит из льда, шестиводного хлората кальция и хлорида аммония. Вторая тройная точка имеет состав 7.0% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 18.4% NH_4Cl и 74.6% H_2O , при температуре -12.0°C твердая фаза состоит из шести- и четырехводного хлората кальция и хлорида аммония. В третьей

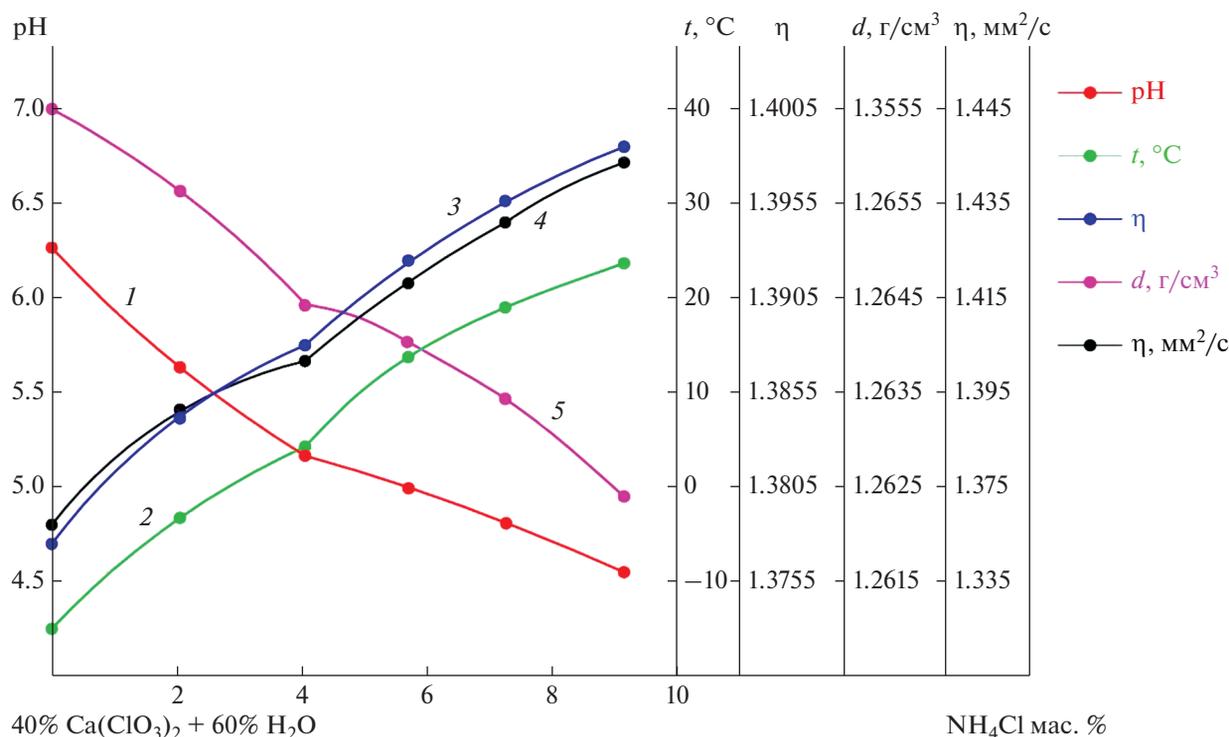


Рис. 2. Диаграмма физико-химических свойств системы $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_4\text{Cl}$ при температуре 25°C : 1 – pH, 2 – температура кристаллизации, 3 – показатель преломления света, 4 – плотность, 5 – вязкость.

тройной точке, состоящей из 17.6% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 22.6% NH_4Cl и 59.8% H_2O , твердая фаза при 40.0°C представлена четырех- и двухводным хлоратом кальция и хлоридом аммония (табл. 1).

С целью разработки технологии и физико-химического обоснования процесса получения новых эффективных дефолиантов были изучены изменения физико-химических свойств растворов в зависимости от количества компонентов в разрезе $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_4\text{Cl}$ исследуемой системы. Установлено изменение температуры кристаллизации, вязкости, плотности, pH и показателей преломления света раствора при добавлении хлорида аммония в систему в различных соотношениях (табл. 2).

На основе полученных результатов была построена диаграмма состав–свойство. На диаграмме каждый из исследуемых показателей представлен отдельными кривыми. Из диаграммы видно изменение исследуемых показателей (температура кристаллизации, вязкость, плотность, pH и показатель преломления) с увеличением концентрации NH_4Cl в растворе $40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

Из диаграммы состав–свойство видно, что при добавлении хлорида аммония к 40%-ному раствору хлората кальция температура кристаллизации изменяется от -16.0 до 24.2°C , показатель преломления увеличивается от 1.3772 до 1.3977, вязкость – от

1.348 до 1.442 $\text{мм}^2/\text{с}$. С ростом содержания хлорида аммония величина pH раствора уменьшается от 6.28 до 4.54, а плотность – от 1.3555 до 1.2622 г/см^3 . На рис. 2 кривая “температуры кристаллизации” четко разделена на две фазы. Когда количество хлорида аммония в растворе достигает 4.24%, температура кристаллизации системы повышается до 4.6°C в области шестиводного хлората кальция. При температуре кристаллизации $>4.6^\circ\text{C}$ и концентрации хлорида аммония $>4.24\%$ в системе кристаллизуется четырехводный хлорат кальция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые визуально-политермическим методом изучена растворимость системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ и установлена зависимость состав–свойство разреза $[40\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 60\% \text{H}_2\text{O}] - \text{NH}_4\text{Cl}$ этой системы. На основе полученных данных в интервале температур от -42.5 до 87.5°C построена фазовая диаграмма, которая показывает растворимость компонентов системы. Из диаграммы растворимости видно, что в системе новые твердые фазы не образуются, в ней имеются три тройные точки, и эта система относится к сложному эвтоническому типу.

На основании результатов исследований можно заключить, что эффективный дефоли-

ант может быть получен добавлением NH_4Cl в состав 40% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, при этом компоненты сохраняют свою индивидуальность. Полученные результаты являются справочными данными для исследователей в области графического анализа солевых систем.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li S., Liu R., Wang X. et al.* // J. Plant Growth Regul. 2021. V. 40. P. 1667. <https://doi.org/10.1007/s00344-020-10218-w>
2. *Botirova M.I., Ibragimova D.M.* Modern Defoliants. N.Y., 2022. <https://conferencea.org/index.php/conferences/article/view/1602>
3. *Leon R., David L.W., Barry J.B.* // EDIS. 2013. V. 9. <https://doi.org/10.32473/edis-ag188-2013>
4. https://edis.ifas.ufl.edu/publication/AG188#FOOTNOTE_1
5. *Sidikova A.A., Toghasharova A.S., Shukurova J.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1554. <https://doi.org/10.1134/S003602362110017X>
6. *Pedersen M.K., Burton J.D., Coble H.D.* // Crop. Sci. 2006. V. 46. P. 1666. <https://doi.org/10.2135/cropsci2005.07-0189>
7. *Умаров А.А., Кутянин Л.И.* Новые дефолианты: поиск, свойства, применения. М.: Химия, 2000. 142 с.
8. *Amarapalli G., Bhavya K., Saidaiah P.* Advances in genetics and plant breeding. New Delhi: AkiNik Publications, 2021. 81 p.
9. *Назаров Р.* // Журн. с.-хоз. Узб. 2003. № 8. С. 12.
10. *Xiaojing W., Sijia L., Ruixian L. et al.* // Cot. Scien. 2019. V. 31. P. 64. <https://doi.org/10.11963/1002-7807.wxjlr.20181228>
11. *Turayev K.A., Togasharov A.S., Tukhtaev S.* // J. Chem. Technol. Metall. 2022. V. 57. P. 977.
12. *Karademir E., Karademir C., Basbag S.* // J. Cent. Eur. Agric. 2007. V. 8. P. 8.
13. *Faircloth J.C., Edmisten K.L., Wells R., Stewart A.M.* // Crop Science. 2004. V. 44. P. 165.
14. *Shukurov Z.S., Khusanov E.S., Mukhitdinova M.S., Togasharov A.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 902. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060176>
15. *Iboyi J.E., Mulvaney M.J., Bashyal M. et al.* // EDIS. 2021. V. 6. <https://doi.org/10.32473/edis-pi138-2021>
16. *Hamai M., Mogi I., Tagami M. et al.* // J. Cryst. Growth. 2000. V. 209. P. 1013.
17. *Сессиек П., Груй Ф., Курнил М.* // Журн. роста крист. 2000. Т. 208. С. 555.
18. *Tuychiev S.A., Sidikov A.A., Togasharov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. Suppl. 2. P. S184. <https://doi.org/10.1134/S0036023622602112>
19. *Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р., Пылова Т.Н.* Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985. 352 с.
20. *Набеева Р.А.* Влияние предпосевных обработок солями 1,3-аминосульфидов и *n,n*-бис(диметиламинометил)-тиомочевинной на физиолого-биохимические процессы растений пшеницы: дис. ... канд. биол. наук. Уфа, 2016. 162 с.
21. *Мельников Н.Н.* Новые пестициды. М.: Мир, 1964. 319 с.
22. *Bobozhonov Zh., Shukurov Zh., Togasharov A., Akhmadzhonova M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1031. <https://doi.org/10.1134/S0036023621070032>
23. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. под ред. Вайнштейн Ю.И. М.: Химия, 1970. 360 с.
24. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 376 с.
25. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. 224 с.
26. *Трунин А.С., Петрова Д.Г.* Визуально-политермический метод. Куйбышев, 1977. 93 с.
27. *Здановский А.Б.* Галургия. М.: Химия, 1972. 528 с.