

# PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF SOLUBILITY IN AQUEOUS SYSTEMS INVOLVING

{84,3% $\Sigma$ [Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+15,7% $\Sigma$ [CaCl<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub>]} –  
CH<sub>3</sub>COOH·NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH - H<sub>2</sub>O

Ergashev D.A.<sup>1</sup>, Khamdamova Sh.Sh.<sup>2</sup>, Mirzaolimov A.N.<sup>3</sup>,  
Akramjonov A.A.<sup>4</sup> (Republic of Uzbekistan)

Email: Ergashev521@scientifictext.ru

<sup>1</sup>Ergashev Dilmurod Adiljonovich - Doctor of Philosophy (PhD), Docent;

<sup>2</sup>Khamdamova Shokhida Sherzodovna - Doctor of Sciences, Docent;

<sup>3</sup>Mirzaolimov Akmaljon Nabiyeovich – Assistant;

<sup>4</sup>Akramjonov Asqarho'ja Akbarho'ja o'g'li – Master Student,

DEPARTMENT CHEMICAL TECHNOLOGY,  
FERGHANA POLYTECHNIC INSTITUTE,  
FERGHANA, REPUBLIC OF UZBEKISTAN

**Abstract:** the solubility of the components in the system {84,3% $\Sigma$ [Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+15,7% $\Sigma$ [CaCl<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub>]}-CH<sub>3</sub>COOH·NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH - H<sub>2</sub>O was studied by visually polythermal method. The system was studied using six internal sections, on the basis of which a polythermal solubility diagram of the system was constructed. The surface of the liquidus of the polythermal solubility diagram of the system is divided into the crystallization fields of ice, [Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [CaCl<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>], CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COOH·NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH and a new compound of the composition CaOHClO<sub>3</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH·2H<sub>2</sub>O. The above fields in the solubility diagram converge at four nodal non-invariant points. The compound was isolated in crystalline form from the assumed region of its crystallization and identified by chemical, x-ray phase and thermogravimetric analysis methods. It was found that the largest volume in the solubility diagram belongs to the crystallization field CaOHClO<sub>3</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH·2H<sub>2</sub>O due to its low solubility in comparison with other components of the system. Analysis of the radiograph of the initial components and the synthesized complex based on them shows that diffraction reflexes differ from each other, both in the value of interplane distances and in the intensity of diffraction lines. Thermal analysis also confirms the identity of the new compound. The obtained data on the solubility of components in the studied system can serve as a scientific basis for obtaining a new complex active preparation based on calcium-magnesium chlorate defoliant and monoethanolammonium acetate.

**Keywords:** physiological active substances, polytherma, solubility, crystallization area, double and triple main points, calcium and magnesium chlorates and chlorides.

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ В ВОДНЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ

{84,3% $\Sigma$ [Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+15,7% $\Sigma$ [CaCl<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub>]} –  
CH<sub>3</sub>COOH·NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH - H<sub>2</sub>O

Эргашев Д.А.<sup>1</sup>, Хамдамова Ш.Ш.<sup>2</sup>, Мирзаолимов А.Н.<sup>3</sup>,  
Акрамжонов А.А.<sup>4</sup> (Республика Узбекистан)

<sup>1</sup>Эргашев Дилмурод Адилжонович - PhD, доцент;

<sup>2</sup>Хамдамова Шохида Шерзодовна - доктор технических наук, доцент;

<sup>3</sup>Мирзаолимов Акмалжон Набиевич – ассистент;

<sup>4</sup>Акрамжонов Аскархужа Акбархужа угли – магистрант,  
кафедра химической технологии,  
Ферганский политехнический институт,  
г. Фергана, Республика Узбекистан

**Аннотация:** исследована растворимость компонентов в системе {84,3% $\Sigma$ [Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+15,7% $\Sigma$ [CaCl<sub>2</sub>+MgCl<sub>2</sub>]}-CH<sub>3</sub>COOH·NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH - H<sub>2</sub>O визуальным-политермическим методом. Система изучена с помощью шести внутренних разрезов, на основе которых построена политермическая диаграмма растворимости системы. Поверхность ликвидуса политермической диаграммы растворимости системы разделяется на поля кристаллизации льда, [Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [CaCl<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>], CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COOH·NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH и нового соединения состава CaOHClO<sub>3</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH·2H<sub>2</sub>O. Вышеуказанные поля на диаграмме растворимости сходятся в четырёх узловых невариантных точках. Соединение, образующееся при взаимодействии исходных компонентов, выделено в кристаллическом состоянии из предполагаемой области ее кристаллизации и идентифицировано химическим, рентгенофазовым и термогравиметрическим методами анализа. Установлено, что наибольший объем на диаграмме растворимости принадлежит полю кристаллизации CaOHClO<sub>3</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH·2H<sub>2</sub>O из-за малой растворимости его по сравнению с другими компонентами системы. Анализ рентгенограммы исходных компонентов и синтезированного комплекса на их основе показывает, что дифракционные рефлексы отличаются друг от друга, как по значению межплоскостных расстояний, так и по интенсивностям дифракционных линий. Термический анализ также подтверждает индивидуальность нового соединения. Полученные данные по растворимости компонентов в изученной системе могут служить научной основой при получении нового комплексно действующего препарата на основе хлората кальция-магниевого дефолианта и ацетата моноэтаноламмония.

**Ключевые слова:** физиологически активные вещества, политерма,

*растворимость, поля кристаллизации, двойные и тройные узловые точки, хлораты и хлориды кальция и магния, дефолианты.*

В экономике Республики Узбекистан важная роль принадлежит сельскому хозяйству, развитие которого во многом определяет состояние других отраслей народного хозяйства и подъем благосостояния народа. Решающим условием интенсификации сельскохозяйственного производства является обеспечение земледелия всеми видами минеральных удобрений, дефолиантами, десикантами и химическими средствами защиты растений [1].

Дефолиация – это процесс искусственного удаления листьев при помощи специальных препаратов. В результате действия препаратов в растительном организме происходят сложные физиологические процессы схожие старению. Также дефолиация способствует ускорению опадения листьев только у тех растений, для которых свойственен естественный листопад. После дефолиации, синтетические процессы в листьях резко снижаются, происходит нарушение азотного, углеводного и фосфорного обмена [2]. Дефолианты вызывают существенные нарушения в азотистом обмена. Это выражается резким подавлением синтеза белка в листьях хлопчатника, накапливаются аминокислоты, которые впоследствии стекают в стебли и затем в коробочки.

Под влиянием дефолиантов в листьях усиливаются те физиологические процессы, которые обуславливают старение и опадение листьев, как и при естественном листопаде. Скорость изменения этих процессов у растений, обработанных дефолиантами, заметно повышается, что сказывается и на интенсивности опадения листьев [3]. Из литературы известно десикационное действие хлоратных препаратов. Для усовершенствования составов дефолиантов применяются различные добавки [4]. Данная работа посвящена исследованию и разработке физиологические-химические основы новых компонентных действующих дефолиантов.

Бинарная система  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}\text{-H}_2\text{O}$  [5] изучена в интервале температур от  $-50,4$  до  $78,0^\circ\text{C}$ . Политермическая диаграмма растворимости её характеризуется наличием ветвей кристаллизации льда,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$ , которые пересекаются в двух двойных точках совместного существования двух твердых фаз. Первая двойная точка отвечает совместной кристаллизации льда и уксусной кислоты при температуре  $-50,4^\circ\text{C}$  и концентрации  $55,6\%$   $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $44,4\%$   $\text{H}_2\text{O}$ . Вторая двойная точка соответствует совместной кристаллизации уксусной кислоты и ацетата моноэтаноламина при температуре  $-26,0^\circ\text{C}$  и концентрации ацетата моноэтаноламина  $78,0\%$  и  $22,0\%$  воды (рис. 1).

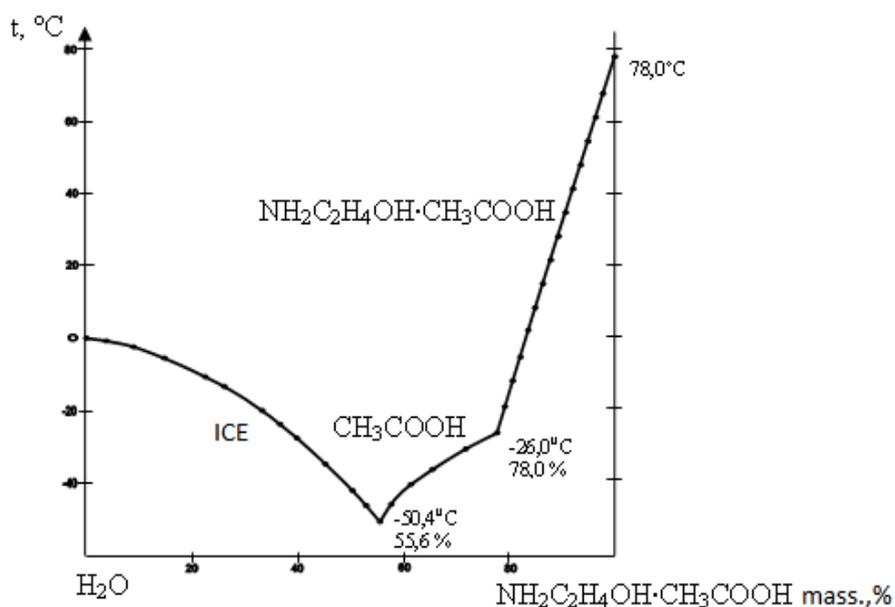


Рис. 1. Диаграмма растворимости системы  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$

Изучение бинарной системы  $[22,52\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 17,51\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 4,33\% \text{CaCl}_2 + 3,12\% \text{MgCl}_2 + 52,52\% \text{H}_2\text{O}] - \text{H}_2\text{O}$  [6] показало, что на её политермической диаграмме растворимости выявлены ветви кристаллизации льда и смеси солей  $\{84,3\% \sum [\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2] + 15,7\% \sum [\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2]\}$ . Кристаллизация льда продолжается до 41,43%-ного содержания  $\{84,3\% \sum [\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2] + 15,7\% \sum [\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2]\}$  при  $-51,0^\circ\text{C}$ . Данная точка является переходной точкой, где начинается ветвь кристаллизации  $\{84,3\% \sum [\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2] + 15,7\% \sum [\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2]\}$  (рис. 2).

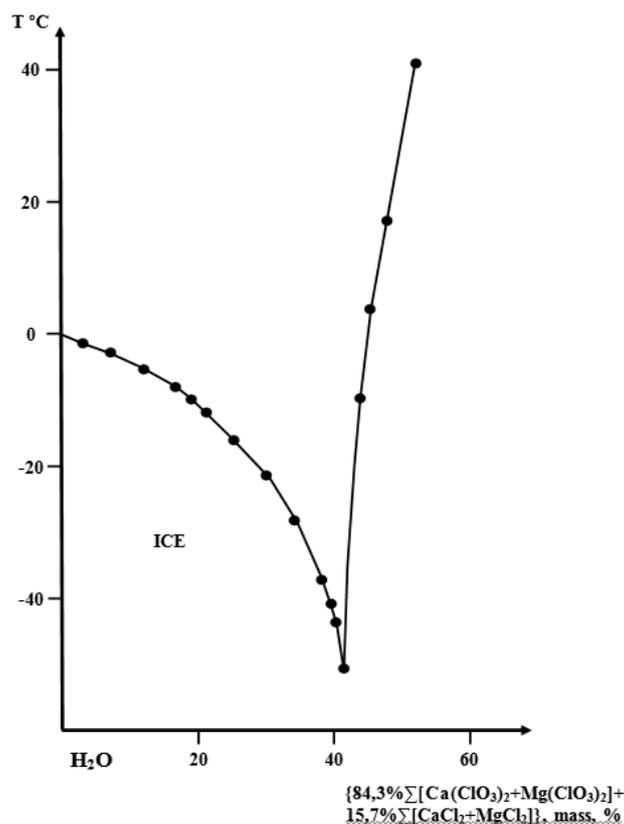


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы  
 $[84,3\% \sum Ca(ClO_3)_2 + Mg(ClO_3)_2 + 15,7\% \sum CaCl_2 + MgCl_2] - H_2O$

Для физико-химического обоснования процесса получения комплекснодействующего дефолианта на основе хлорат кальций-магниевого дефолианта и этиленпродуцента -  $CH_3COOH \cdot NH_2C_2H_4OH$  изучена растворимость компонентов в системе  $\{84,3\% \sum [Ca(ClO_3)_2 + Mg(ClO_3)_2] + 15,7\% \sum [CaCl_2 + MgCl_2]\} - CH_3COOH \cdot NH_2C_2H_4OH - H_2O$ . Система изучена с помощью шести внутренних разрезов, на основе которых построена политермическая диаграмма растворимости системы (рис.3). Поверхность ликвидуса политермической диаграммы растворимости системы разделяется на поля кристаллизации льда,  $[Ca(ClO_3)_2 \cdot Mg(ClO_3)_2]$ ,  $[CaCl_2 \cdot MgCl_2]$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CH_3COOH \cdot NH_2C_2H_4OH$  и нового соединения состава  $CaOHClO_3 \cdot 2NH_2C_2H_4OH \cdot 2H_2O$ . Вышеуказанные поля на диаграмме растворимости сходятся в одной узловой нонвариантной точке. Известно, что хлорат кальция активно образует комплексные соединения с рядом органических соединений содержащих гидроксильную группу [7], что наблюдается и в данной системе.

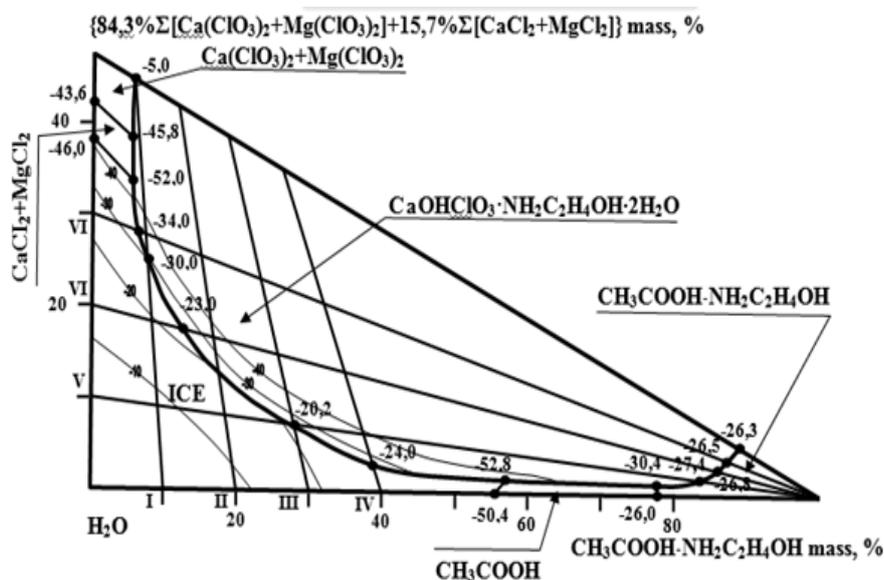


Рис. 3. Политермическая диаграмма растворимости системы  $\{84,3\% \Sigma[Ca(ClO_3)_2+Mg(ClO_3)_2]+15,7\% \Sigma[CaCl_2+MgCl_2]\} - CH_3COOH \cdot NH_2C_2H_4OH - H_2O$

Соединение, образующееся в изученной системе, выделено в кристаллическом виде и идентифицировано химическим, рентгенофазовым и термическим методами анализа [8,9,10].

По данным химического анализа для  $CaOHClO_3 \cdot NH_2C_2H_4OH \cdot 2H_2O$ :

Найдено масс. %: C = 10.2; H = 5.10; N = 5.92; Ca = 16.95;  $ClO_3$  = 35.41;  $H_2O$  = 15.11.

Вычислено масс. %: C = 10.105; H = 5.053; N = 5.89; Ca = 16.84;  $ClO_3$  = 35.158;  $H_2O$  = 15.158.

Образование соединения  $CaOHClO_3 \cdot NH_2C_2H_4OH \cdot 2H_2O$  подтверждается данными рентгенофазового анализа. Сравнение дифрактолиний и соответствующих им значений межплоскостных расстояний соединения и его составляющих показало, что данное соединение индивидуально, с присущим ему строением кристаллической решетки (рис.4.).

На кривой нагревания образца  $CaOHClO_3 \cdot NH_2C_2H_4OH \cdot 2H_2O$  обнаружено три эндотермических эффекта при 170, 225, 282 и три экзотермических эффекта при 310, 545, и 690°C. Природа эндотермических эффектов обусловлена удалением воды и началом разложения комплекса. Интенсивный экзотермический эффект при 310°C протекает с сильным взрывом продукта. Данный процесс протекает в диапазоне температур 300-320°C. Характер двух последующих экзотермических эффектов обусловлен завершением разложения термолиза продукта. По составу конечным продуктом разложения является окись кальция (рис. 5).

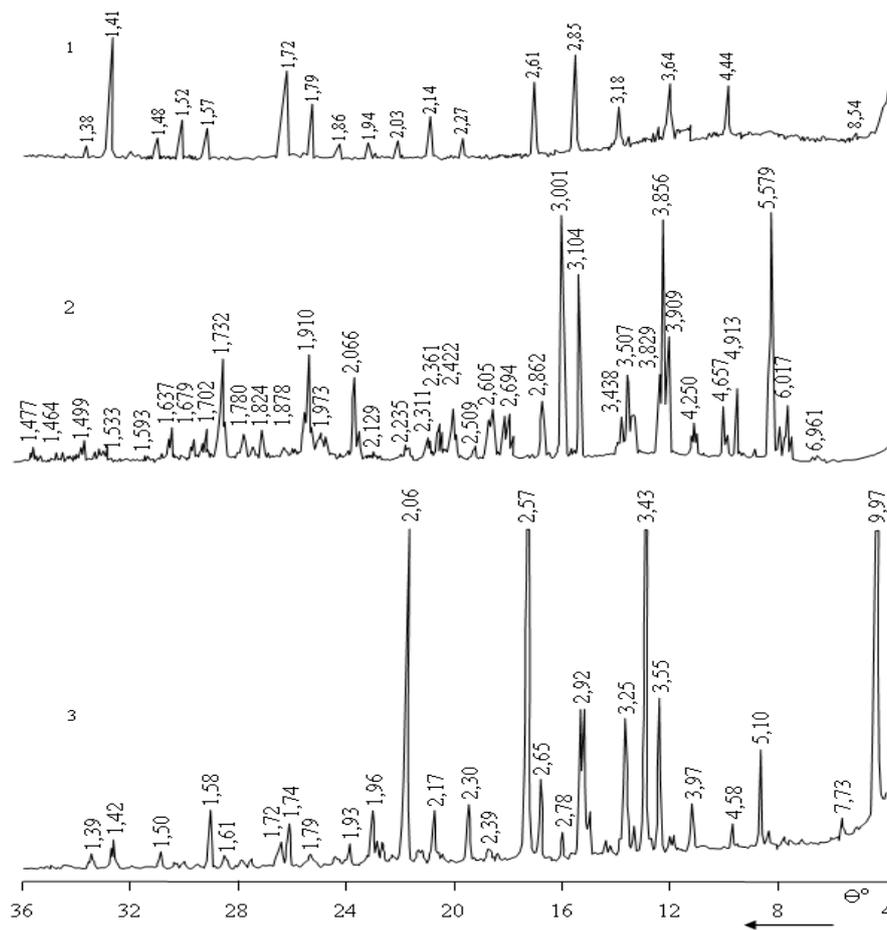


Рис. 4. Рентгенограмма  
 $\{84,3\% \Sigma [Ca(ClO_3)_2 + Mg(ClO_3)_2] + 15,7\% \Sigma [CaCl_2 + MgCl_2]\}$  (1),  
 $CH_3COOH \cdot NH_2C_2H_4OH$  (2) и соединения  $CaOHClO_3 \cdot NH_2C_2H_4OH \cdot 2H_2O$

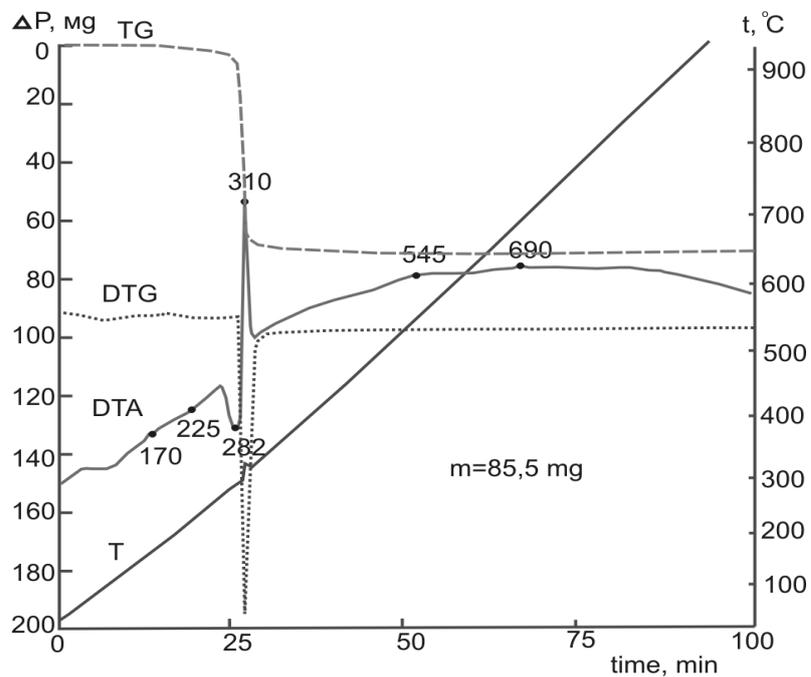


Рис. 5. Дериватограмма  $\text{CaOHClO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таким образом, полученные данные по изучению взаимодействия компонентов в изученных системах визуально-политермический методом [22,52%  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ +17,51%  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ +4,33%  $\text{CaCl}_2$ +3,12%  $\text{MgCl}_2$ +52,52%  $\text{H}_2\text{O}$ ]-  $\text{CaOHClO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  могут служить научной основой при разработке технологии получения нового комплексно действующего препарата на основе хлорат кальций-магниевый дефолианта и ацетата моноэтаноламмония. В системе установлено образование соединения  $\text{CaOHClO}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Соединение идентифицировано химическим, термическим и рентгенофазовым методами анализа. Для сохранения физиологической активности синтезируемого препарата при дефолиации рекомендуемый интервал исходных компонентов не должен превышать 39,2 – 39,7% хлоратов кальция-магния, 0,72 - 2,00% ацетата моноэтаноламмония.

### Список литературы / References

1. Хамдамова Ш.Ш. Разработка технологии получения комплекснодействующего хлораткальцийсодержащего дефолианта с использованием промышленных отходов: Дис... док. техн. наук. Ташкент, 2018.
2. Физиология растений / Н.Д. Алехина, Ю.И. Балнокин, В.Ф. Гавриленко и др. под ред. И.П. Ермакова. Москва. «Академия», 2005. 640 с.
3. Hossain M.A., Rahman M.M., Fakir M.S. Effect of defoliation on flower production and yield in cowpea // Bangladesh Journal of Crop Science, 2006. Vol. 17. № 2. P. 325-332.
4. Эргашев Д.А. Получение комплекснодействующего дефолианта на основе хлоратов и физиологически активных соединений: Дисс. PhD, техн. наук. Ташкент, 2017.
5. Шукуров Ж.С., Ишанходжаев С.С., Аскарлова М.К., Тухтаев С. Изучение растворимости компонентов в системе  $\text{NaClO}_3 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$  // Журнал неорганической химии. Москва, 2011. Т. 56. № 3. С. 502–505.
6. Эргашев Д.А., Тогашиаров А.С., Аскарлова М.К., Тухтаев С. Растворимость компонентов в системе [21,8%  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ +19,5%  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ +3,7%  $\text{CaCl}_2$ +3,7%  $\text{MgCl}_2$ +51,3%  $\text{H}_2\text{O}$ ]- $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  // Узбекский химический журнал. № 5, 2012. С. 34-39.
7. Хамдамова Ш.Ш. Растворимость в тройных водных системах, включающих хлорат кальция и диэтаноламин (триэтаноламин) при 25°C. // Журнал неорганической химии. Москва, 2017. Т. 62. № 11. С. 1525–1529.

8. *Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В.* Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высшая школа, 1991. 250 с.
9. *Гиллер Я.Л.* Таблицы межплоскостных расстояний. Т. 2. М.: Недра, 1966. 330 с.
10. *Недома И.* Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Metallurgia, 1975. 423 с.