

TARKIBIDA AMMONIY DIGIDROFOSFAT, AMMIK, 2-XLORETILOFOSFON VA FOSFOR KISLOTALARI BO'LGAN SISTEMALARNI O'RGANISH

Yakubov Shuhrat Shavkatovich, Obidjonov Donier Orip ugli, Adilova Mohira Shavkatovna, Kucharov Baxrom Xairievich, Zakirov Baxtiyar Sabirjanovich
O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Umumiy va noorganik kimyo instituti, Toshkent kimyo-texnologiya instituti

Annotatsiya. Ko'p funktsiyali, murakkab ta'sirli defoliant va g'o'za kosasini ochish stimulyatori olish uchun ammoniy digidrofosfat, ammiak, 2-xloretilfosfon va fosfor kislotasidan iborat murakkab tizimlardagi komponentlarning o'zaro ta'siri o'rganildi. Tizimlar $-52,8$ dan $24,2$ ° C gacha va $-47,4$ dan $60,0$ ° C gacha bo'lgan harorat oralig'ida ichki bo'limlar yordamida o'rganildi. Tizimlarning eruvchanlik fazalari diagrammalarida muz, digidro-, gidro-, ammoniy fosfat, uchsuvli ammoniy fosfat, 2-xloretilfosfon kislotasi va $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$ birikmalarining kristallanish maydonlari tasvirlangan. Olingan birikmalar qattiq shaklda ajratildi hamda kimyoviy, rentgen, termik va IR spektroskopik tahlil usullari bilan tavsiflandi.

Suyuq preparatlarga qo'yiladigan asosiy talab turli xil pH qiymatlarida saqlanganda ularning barqarorligi hisoblanadi. Shu munosabat bilan biz turli pH qiymatlariga ammiaklangan 2-xloretilfosfonik kislotaning barqarorligini tekshirdik. 2-xloretilfosfon kislotasining ammoniy digidrogen fosfat va ekstraksiyali fosfor kislotasining ammiaklangan eritmasidagi parchalanish darajasi muhitning pH darajasiga va saqlash muddatiga qarab diagramma tuzildi.

Kalit so'zlar: ammoniy digidrofosfat, ammiak, 2-xloretilfosfon va fosfor kislotasi, harorat, eruvchanlik diagrammasi, pH muhiti.

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ДИГИДРОФОСФАТА АММОНИЯ, АММИАКА, 2-ХЛОРЭТИЛФОСФОНОВУЮ И ФОСФОРНУЮ КИСЛОТУ

Якубов Шуҳрат Шавкатович, Обиджонов Дониер Орип угли, Адилова Мохира Шавкатовна, Кучаров Баҳром Хайриевич, Закиров Бахтияр Сабиржанович
Институт общей и неорганической химии АН РУз,
Ташкентский химико-технологический институт

Аннотация. Для получения многофункционального, комплексно-действующего дефолианта и стимулятора раскрытия коробочек хлопчатника изучены взаимное влияние компонентов в сложных системах, состоящих из дигидрофосфата аммония, аммиака, 2-хлорэтилфосфоновой и фосфорной кислоты. Системы изучены с помощью внутренних разрезов в интервале температур от $-52,8$ до $24,2^\circ\text{C}$ и от $-47,4$ до $60,0^\circ\text{C}$. На фазовых диаграммах растворимости систем разграничены поля кристаллизации льда, дигидро-,

гидро-, фосфата аммония, трехводного фосфата аммония, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и соединений $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$. Полученные соединения выделены в твердом виде, идентифицированы и охарактеризованы химическим, рентгенофазовым, термическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Основным требованием предъявляемым к жидким препаратам является стабильность их при хранении в различных значениях pH среды. В связи с этим нами исследована устойчивость 2-хлорэтилфосфоновой кислоты аммонизированного до различных значений pH среды. Построена диаграмма степень разложения 2-хлорэтилфосфоновой кислоты в аммонизированном растворе дигидрофосфата аммония и экстракционной фосфорной кислоте в зависимости от pH среды и продолжительности хранения.

Ключевые слова: дигидрофосфат аммония, аммиак, 2-хлорэтилфосфоновая и фосфорная кислота, температура, диаграмма растворимости, pH-среда.

UDC 541.123.3

STUDY OF SYSTEMS INCLUDING AMMONIUM DIHYDROPHOSPHATE, AMMONIA, 2-CHLOROETHYLPHOSPHONIC AND PHOSPHORIC ACIDS

Yakubov Shukhrat Shavkatovich, Obidzhonov Donier Orip ugli, Adilova Mohira Shavkatovna, Kucharov Bakhrom Khairievich, Zakirov Bakhtiyar Sabirzhanovich

Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,
Tashkent Institute of Chemical Technology

Annotation. To obtain a multifunctional, complex-acting defoliant and stimulator of cotton boll opening, the mutual influence of components in complex systems consisting of ammonium dihydrogen phosphate, ammonia, 2-chloroethylphosphonic and phosphoric acid was studied. The systems were studied using internal sections in the temperature range from -52.8 to 24.2°C and from -47.4 to 60.0°C. The solubility phase diagrams of the systems delineate the crystallization fields of ice, dihydro-, hydro-, ammonium phosphate, trihydrate ammonium phosphate, 2-chloroethylphosphonic acid and the compounds $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$. The resulting compounds were isolated in solid form, identified and characterized by chemical, X-ray diffraction, thermal and IR spectroscopic methods of analysis.

The main requirement for liquid preparations is their stability when stored at different pH values. In this regard, we investigated the stability of 2-chloroethylphosphonic acid ammoniated to different pH values. A diagram was constructed of the degree of decomposition of 2-chloroethylphosphonic acid in an ammoniated solution of ammonium dihydrogen phosphate and extraction phosphoric acid depending on the pH of the medium and the duration of storage.

Key words: ammonium dihydrogen phosphate, ammonia, 2-chloroethylphosphonic and phosphoric acid, temperature, solubility diagram, pH environment.

Введение. В последние годы научные исследования по изысканию новых видов дефолиантов значительно расширены и углублены. Данная необходимость обусловлена большим народнохозяйственным значением применения дефолиантов, как одного из важнейших условий для успешного проведения механизированной и качественной уборки хлопка-сырца в доморозный период [1-3]. Значимой проблемой хлопководства нашей Республики является отсутствие местных, эффективных, комплексно-действующих, многофункциональных препаратов, обеспечивающих высокую степень опадения листьев и полноценное раскрытия коробочек хлопчатника.

Химическое воздействие на хлопчатник в целях удаления листьев должно быть мягким, избирательным физиологическим воздействием, вызывающим сбрасывание листьев подобно естественному листопаду и не влияющим отрицательно на урожайность и качество хлопка-сырца. Но, выпускаемые в нашей Республике и широко применяемые в сельском хозяйстве дефолианты – хлораты натрия и магния не обладают комплексным действием и не в полной мере соответствуют требованиям хлопководства.

При изучении вопроса повышения эффективности и снижения жесткости действия дефолиантов многие исследователи обратили внимание на возможность совместного применения различных этилен продуцирующих добавок и питательных элементов [4-7]. В результате достигалось снижение нормы расхода препаратов с предотвращением побочных десикационных действий препаратов на растения.

Из вышеизложенного, вытекает необходимость расширения ассортимента этилен продуцирующих препаратов и разработки на их основе более эффективных комплексно и стабильно действующих, многофункциональных препаратов обеспечивающих высокую степень естественного опадения листьев и полноценного раскрытия коробочек хлопчатника. 2-хлорэтилфосфоновая кислота и его соли с различными основаниями являются дефолиантами и стимуляторами раскрытия коробочек хлопчатника. При введении в состав 2-хлорэтилфосфоновой кислоты фосфатных солей усиливается его физиологическая активность [8].

Учитывая вышеизложенное, изучены особенности взаимодействия компонентов в системах с участием дигидрофосфата аммония, аммиака, фосфорной и 2-хлорэтилфосфоновой кислоты в широком интервале температур и концентраций.

Методы и материалы. Объекты исследования – дигидрофосфат аммония, аммиак, фосфорная и 2-хлорэтилфосфоновая кислота.

В работе использовали дигидрофосфат аммония и 25% раствора аммиака марки «х.ч», экстракционная фосфорная кислота выпускается в химической промышленности в виде водного раствора с содержанием не менее 16.4% P_2O_5 , а 50%-ный раствор 2-хлорэтилфосфоновой кислоты получается согласно ТУ 6-00-0210054-006-90 [9].

Для исследования растворимости системы применяли визуально-политермический метод [10]. Количество 2-хлорэтилфосфоновой кислоты определяли по методике [11], для определения pH растворов применяли pH-метр FE 20 METTLER TOLEDO, погрешность которой составляет ± 0.01 , элементный анализ на углерод, азот и водород проводили согласно [12].

Литературное обсуждение. Для получения комплексно-действующего дефолианта и стимулятора раскрытия коробочек хлопчатника изучены системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – [50% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ + 50% H_2O] – [25% NH_3 + 75% H_2O] и [28% H_3PO_4 + 72% H_2O] – [50% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ + 50% H_2O] – [25% NH_3 + 75% H_2O] визуально-политермическим методом. Система [50% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ + 50% H_2O] – [25% NH_3 + 75% H_2O], являющаяся составной частью изучаемых систем, была объектом исследований ряда авторов: Тухтаев С., Кучаров Х., Аминов З., Абдурахманов У.К., Шакаров Н., полученные ими результаты хорошо согласуются с нашими данными. Тройная водная система H_3PO_4 – NH_3 – H_2O было объектом исследований авторов: Эвенчик С.Д., Бродский А.А., изотермическим методом при температурах 25, 50, 75 $^{\circ}\text{C}$, что явно недостаточно для построения политермы растворимости этой системы включая низкотемпературную область. В связи с этим для физико-химического обоснования процесса аммонизации экстракционной фосфорной кислоты при получении полупродукта дефолианта и стимулятора раскрытия коробочек хлопчатника исследована три разреза, которые направлены со стороны H_3PO_4 – H_2O к аммиаку. На основе полученных и литературных данных, построена политермическая диаграмма растворимости системы фосфорная кислота – аммиак – вода в интервале температур от -9.2 до 75 $^{\circ}\text{C}$, на которой разграничены поля кристаллизации дигидро-, гидрофосфат аммония, трехводного фосфата аммония и соединения состава $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Результаты и обсуждение. Исследование систем из дигидрофосфата аммония, аммиака, 2-хлорэтилфосфоновой и фосфорной кислот представляет большую научную, теоретическую и практическую ценность. Результаты взаимодействия указанных веществ в водной среде позволяют выявить не только химизм реагирующих компонентов, но и способствуют практическому использованию их при получении многофункционального, комплексно-действующего дефолианта, стимулятора созревания и раскрытия коробочек хлопчатника на базе этих соединений и их компонентов. В связи с этим нами изучено политермы растворимости систем дигидрофосфат аммония – [50% 2-хлорэтилфосфоновая кислота + 50% вода] – [25% аммиак + 75% вода] и [28% фосфорная кислота + 72% вода] – [50% хлорэтилфосфоновая кислота + 50% вода] – [25% аммиак + 75% вода], рассмотрено поведение компонентов этих систем в широком интервале температур и концентрации.

Растворимость в системе дигидрофосфат аммония – [50% 2-хлорэтилфосфоновая кислота + 50% вода] – [25% аммиак + 75% вода] изучена при температурах от -52,6 до 24,2 $^{\circ}\text{C}$ восьмью внутренними разрезами. На политермической диаграмме растворимости системы $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ – [50% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ + 50% H_2O] – [25% NH_3 + 75% H_2O] разграничены поля кристаллизации льда, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$,

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$ (рис. 1). Указанные поля сходятся в четырех тройных узловых точках совместного существования трех твердых фаз, для которых установлены температуры кристаллизации и составы равновесного раствора (табл. 1).

На политермической диаграмме нанесены изотермы растворимости через каждые 10°C . Построены проекции политермических кривых растворимости на соответствующие боковые стороны системы.

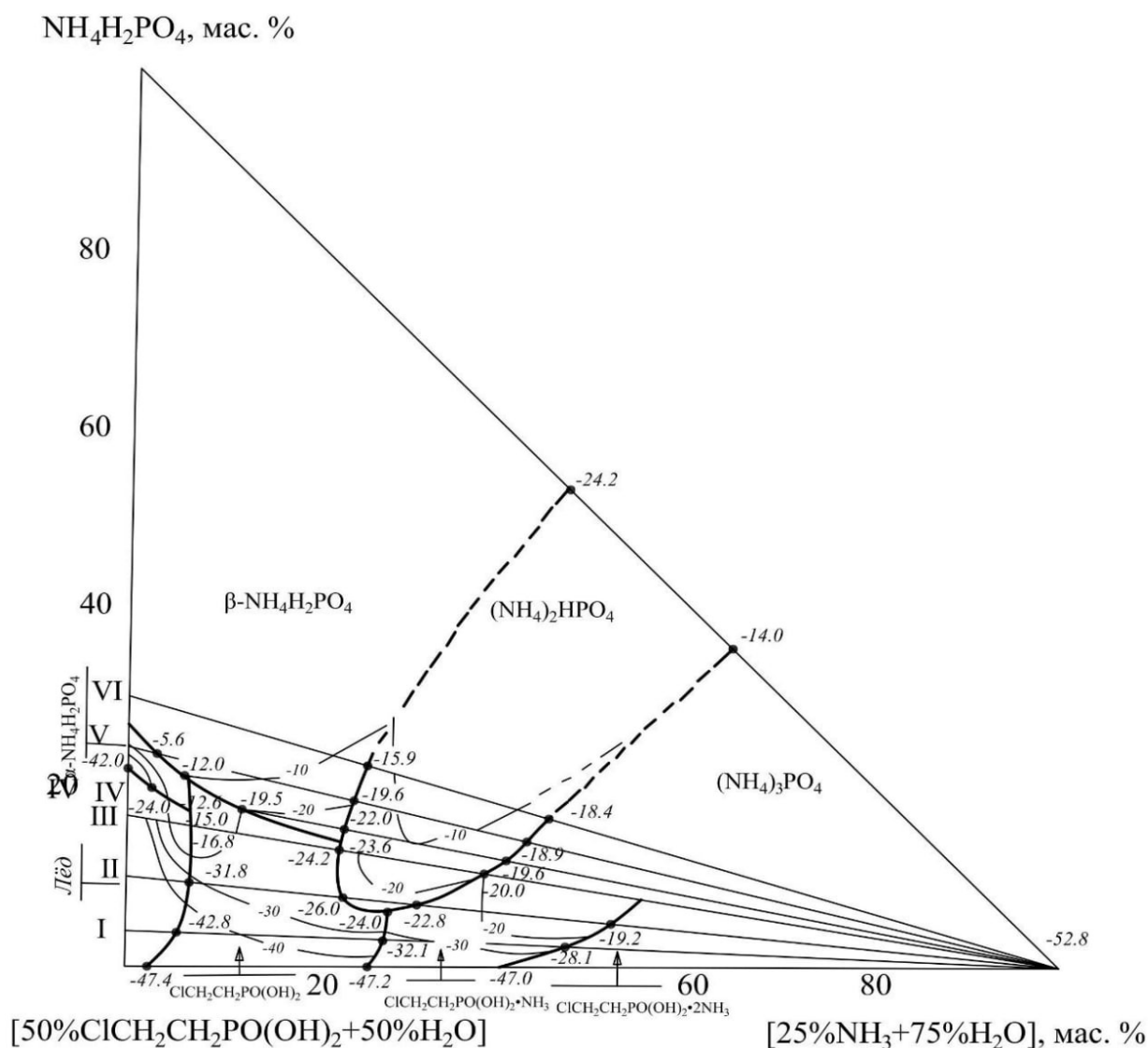


Рис. 1. Политерма растворимости системы дигидрофосфат аммония – [50% 2-хлорэтилфосфоновая кислота + 50% вода] – [25% аммиак + 75% вода]

Таблица 1.

Двойные и тройные узловые точки системы дигидрофосфат аммония – [50% 2-хлорэтилфосфоновая кислота + 50% вода] – [25% аммиак + 75% вода]

Состав жидкой фазы, мас. %			Температура кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Твердая фаза
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	50% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ + 50% H_2O	25 % NH_3 + 75 % H_2O		
1	2	3	4	5

-	97,2	2,8	-47,4	C ICH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ +ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃
-	74,4	25,6	-47,2	ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃ + ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *2NH ₃
-	60,0	40,0	-47,0	C ICH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *2NH ₃ + NH ₃
3,8	90,8	5,4	-42,8	C ICH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ +ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃
9,3	83,8	6,9	-31,8	То же
15,5	77,9	6,6	-16,8	То же
17,0	76,5	6,5	-15,0	ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ +α- NH ₄ H ₂ PO ₄ + ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃
18,6	75,0	6,4	-13,4	α- NH ₄ H ₂ PO ₄ + ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃
20,9	72,7	6,4	-12,0	α- NH ₄ H ₂ PO ₄ +β- NH ₄ H ₂ PO ₄ + ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃
23,6	73,2	3,2	-5,6	α- NH ₄ H ₂ PO ₄ +β- NH ₄ H ₂ PO ₄
27,0	73,0	-	17,0	α- NH ₄ H ₂ PO ₄ + β- NH ₄ H ₂ PO ₄
19,2	77,3	3,5	-24,0	ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ +α- NH ₄ H ₂ PO ₄
21,7	78,3	-	-42,0	То же
17,3	71,6	11,1	-19,5	C ICH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃ +β - NH ₄ H ₂ PO ₄
13,5	64,3	22,2	-23,6	C ICH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃ +β - NH ₄ H ₂ PO ₄ +(NH ₄) ₂ HPO ₄
15,7	61,4	22,9	-22,0	α- NH ₄ H ₂ PO ₄ + (NH ₄) ₂ HPO ₄
18,7	57,7	23,6	-19,6	То же
22,6	52,4	25,0	-15,9	То же
54,4	-	45,6	24,2	То же
12,8	65,0	22,2	-24,2	ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃ +(NH ₄) ₂ HPO ₄
7,8	69,4	22,8	-26,2	То же
6,0	66,5	27,5	-24,0	ClCH ₂ CH ₂ PO(OH) ₂ *NH ₃ +(NH ₄) ₂ HPO ₄ +

				$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
7,0	62,6	30,4	-22,8	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 +$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
12,4	49,6	38,0	-20,0	То же
12,0	48,4	39,6	-19,6	То же
14,0	43,8	42,2	-18,9	То же
16,8	38,7	44,5	-18,4	То же
36,4	-	63,6	-14,0	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
3,0	69,9	27,1	-32,1	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 +$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
2,2	51,8	46,0	-28,8	C $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3 +$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
4,8	43,2	52,0	-19,2	То же
0,6	-	99,4	-52,8	Лед + $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

Согласно приведенным данным в исследованной системе имеет место образование соединений $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ которые выделены в кристаллическом виде и идентифицированы химическим и физико-химическим методами анализа.

Химический анализ фазы, выделенной из предполагаемой области кристаллизации $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$, показал, что найдено, мас. %: С - 14.28, Н - 5.98, N - 8.43, Cl - 22.18, P_2O_5 - 43.09.

Для $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ вычислено, мас. %: С - 14.90, Н - 5.53, N - 8.61, Cl - 21.97, P_2O_5 - 44.03, а для $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ найдено, мас. %: С - 13.8, Н - 7.23, N - 15.24, С - 20.22, P_2O_5 - 39.24; вычислено, мас. %: С - 13.48, Н - 6.69, N - 15.63, С - 19.93, P_2O_5 - 39.80.

Сравнивая данные рентгенофазового анализа 2-хлорэтилфосфоновой кислоты [13, 14] и его аммонийных солей, не трудно заметить, что все рефлексы на дифрактограммах, как правило, характеризуется собственными узлами отражения, набором межплоскостных расстояний и интенсивностей.

Это свидетельствует об индивидуальности кристаллических решеток выделенных соединений (рис. 2). Полученные данные позволяют заключить о том, что исследуемые соединения относятся к самостоятельным кристаллическим веществам.

Характерными термоэффектами на кривых нагревания аммонийных солей 2-хлорэтилфосфоновой кислоты являются эффекты плавления и разложения. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_4$ плавится 140°C и при 260°C происходит его разложение с удалением 41.3% вещества. Дальнейшее разложение 2-хлорэтилфосфоната аммония не характеризуется ярко выраженными термоэффектами [15,16]. Общая потеря массы при нагревании соединения до 600°C составляет 77.3% (рис. 3).

Аналогичный характер представляют кривые нагревания $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3(\text{NH}_4)_2$. На дериватограмме его температуре плавления

соответствует эндотермический эффект при 132⁰С. Последующие термоэффекты, наблюдаемые при 252 и 282⁰С отвечает разложению его с удалением соответственно 12.0 и 20.0 % вещества. При нагревании до 600⁰С уменьшение массы по ТГ дериватограммы составляет 62.0 % (рис. 3).

Характерные полосы поглощения ν_s и ν_{as} колебания N-H связей свободного аммиака обычно наблюдается в области частот 3336 и 3414 см⁻¹ [17]. В ИК-спектре 2-хлорэтилфосфоната аммония эти полосы исчезают и появляются новые полосы поглощения в области частот 3310-3000 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями NH⁺₄ группы (рис. 4).

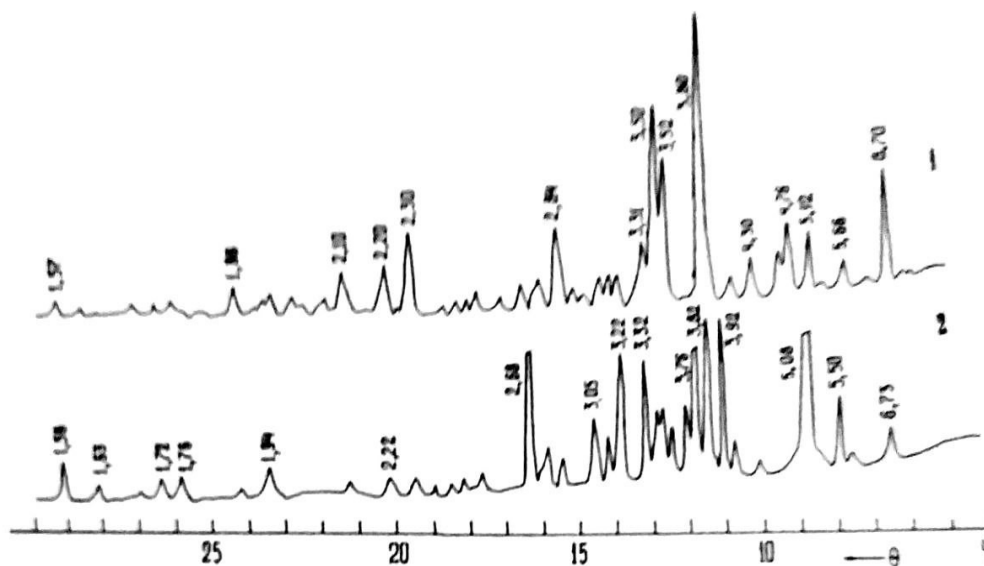


Рис. 2. Рентгенограммы: 1- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$
2- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$

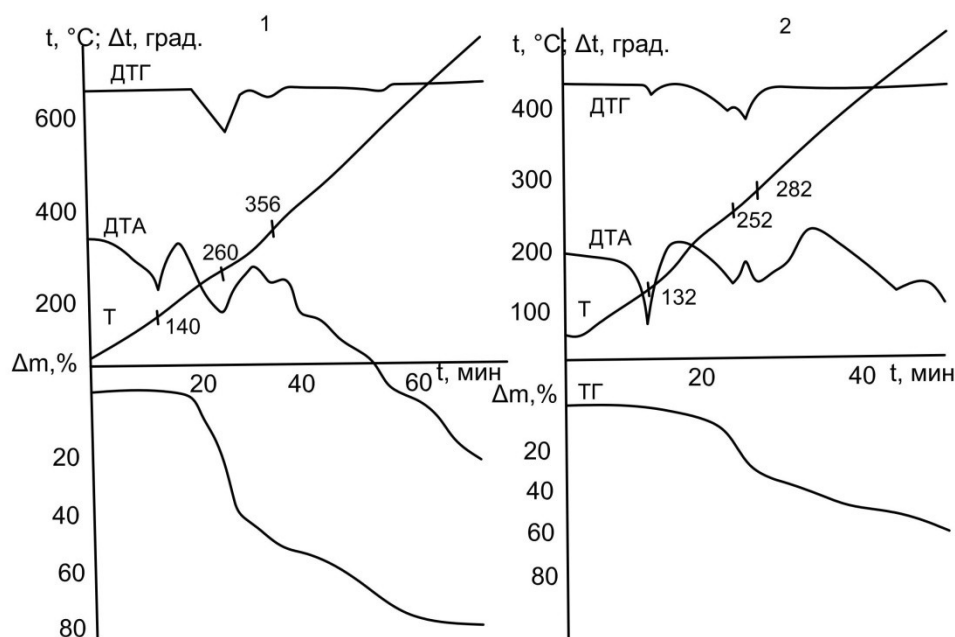


Рис. 3. Дериватограммы: 1- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$

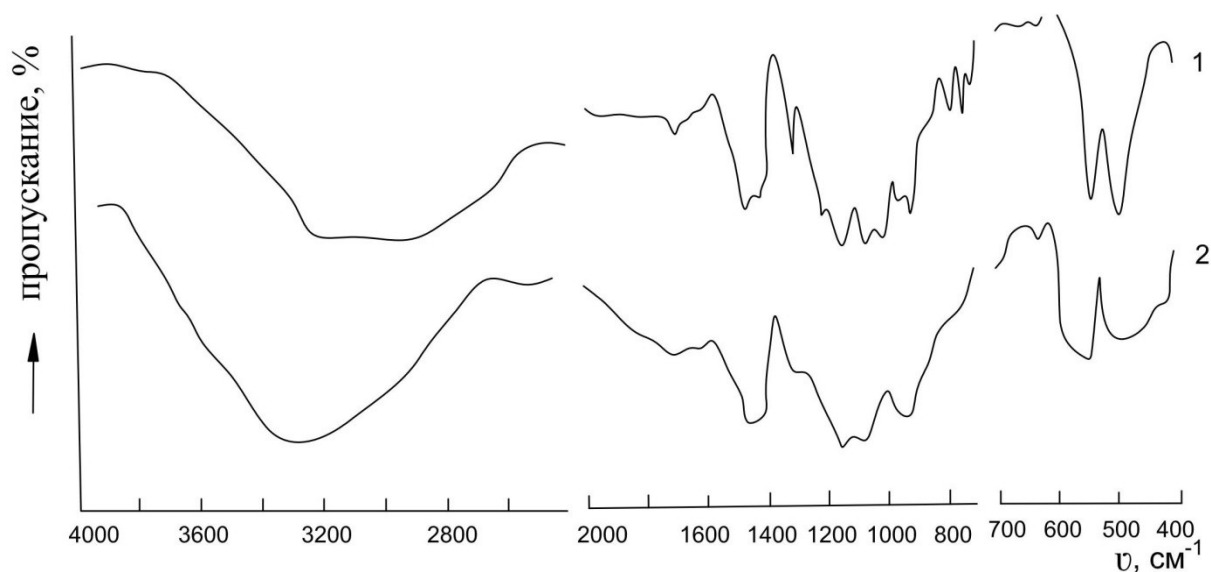


Рис. 4. ИК-спектры: 1- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2\cdot\text{NH}_3$



В соединениях симметричные и антисимметричные валентные колебания PO(OH)_2 группы смещаются в низкочастотную область соответственно на 15-50 и 15-20 см^{-1} по сравнению со спектром свободной молекулы 2-хлорэтилфосфоновой кислоты [18,19]. Кроме того, в спектре $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_4$, в области валентных симметричных колебаний $[\text{PO(OH)}_2]$ наблюдается две полосы при 955 и 920 см^{-1} , указывая на неравномерность двух гидроксильных групп.

Полученные результаты показывают, что в рассматриваемых соединениях аммиак и 2-хлорэтилфосфоновая кислота связаны ионной связью за счет образования аммонийных солей.

Изучение гетерогенных равновесий в системе [28% фосфорная кислота + 72% вода] – [50% 2-хлорэтилфосфоновая кислота + 50% вода] – [25% аммиак + 75% вода] представляет большое научное и практическое значение, поскольку физико-химические свойства этой системы и его составляющие компоненты лежат в основе получения эффективного, комплексно-действующего дефолианта и стимулятора раскрытия коробочек хлопчатника. В связи с этим нами рассмотрено поведение компонентов этой системы в широком интервале температур.

Система $[28\% \text{H}_3\text{PO}_4 + 72\% \text{H}_2\text{O}] - [50\% \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2 + 50\% \text{H}_2\text{O}] - [25\% \text{NH}_3 + 75\% \text{H}_2\text{O}]$ изучена с помощью шести внутренних разрезов в интервале температур от -47.4 до 60.0°C . (рис. 5). На диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, дигидро-, гидрофосфата аммония, трехводного фосфата аммония, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты, моно- и диаммоний – 2-хлорэтилфосфонатов, которые сходятся в пяти тройных узловых точках (табл. 2).

На политермической диаграмме нанесены изотермы растворимости через каждые 10°C . Построены проекции политермических кривых растворимости на боковые стороны, которые показывают изменения состава насыщенных растворов, отвечающих кристаллизации сосуществующих твердых фаз в зависимости от температуры.

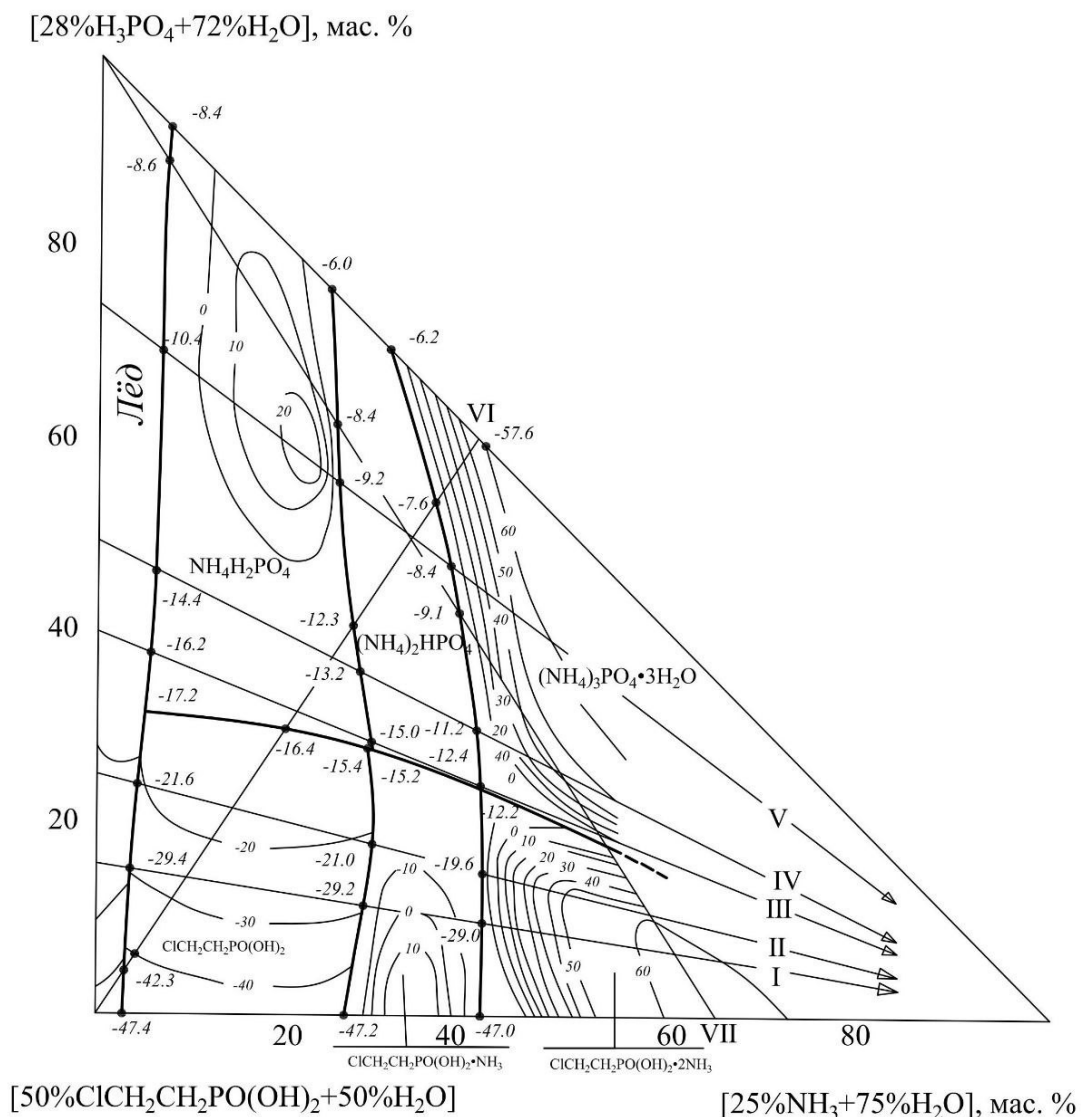


Рис. 5. Политермическая диаграмма системы [28% фосфорная кислота + 72% вода] – [50% 2-хлорэтилфосоновая кислота + 50% вода] – [25%аммиак + 75% вода]

Таблица 2

Двойные и тройные узловые точки системы [28% H_3PO_4 + 72% H_2O] – [50% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ + 50% H_2O] – [25% NH_3 + 75% H_2O]

Состав жидкой фазы, мас. %			Температура кристаллизации, $^{\circ}\text{C}$	Твердая фаза
28% H_3PO_4 + 72% H_2O	50% $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ + 50% H_2O	25% NH_3 + 75% H_2O		

1	2	3	4	5
-	97,2	2,8	-47,4	Лед+ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$
-	74,4	25,6	-47,2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 +$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$
-	60,0	40,0	-47,0	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 +$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
4,8	92,0	3,2	-42,3	Лед+ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$
15,6	80,8	3,6	-29,6	То же
23,8	71,8	4,4	-21,6	То же
31,6	63,2	5,2	-17,2	Лед+ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 +$ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
37,6	56,4	6,0	-16,0	Лед+ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
46,4	47,2	6,4	-14,4	То же
69,2	23,8	7,0	-10,4	То же
88,5	3,9	7,6	-8,6	То же
92,4	-	7,6	-8,4	То же
11,6	60,8	27,6	-29,2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 +$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$
18,0	53,8	28,2	-21,0	То же
28,0	43,4	28,6	-15,2	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 +$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$
28,8	42,6	28,4	-15,0	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
36,4	36,4	27,2	-13,2	То же
41,0	32,6	26,4	-12,3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
56,0	19,2	24,8	-9,2	То же
61,8	13,6	24,6	-8,4	То же
76,0	-	24,0	-6,0	То же
9,6	50,6	39,8	-29,0	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 +$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
17,2	43,0	39,8	-19,6	То же
24,0	36,2	39,8	-12,2	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 +$ $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} +$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
30,2	30,6	39,2	-11,2	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
42,6	20,2	37,2	-9,1	То же
47,5	16,1	36,4	-8,4	То же
53,8	11,6	34,6	-7,6	То же
70,0	-	30,0	-6,2	То же
30,0	59,8	19,2	-16,4	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
60,84	-	39,16	57,6	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
24,4	36,4	39,2	-12,4	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3 +$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
28,2	44,0	27,8	-15,4	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 +$

Результаты исследования растворимости фаз в системе [28% фосфорная кислота + 72% вода] – [50% 2-хлорэтилфосфоновая кислота + 50% вода] – [25% аммиак + 75% вода] в изученном температурном и концентрационном интервалах показали образование 2-хлорэтилфосфонатов аммония, которое наблюдалось при изучении системы дигидрофосфат аммония – [50% 2-хлорэтилфосфоновая кислота + 50% вода] – [25% аммиак + 75% вода].

Одним из важнейших требований предъявляемых к жидким препаратам является стабильность их при хранении в различных значениях pH среды. В связи с этим нами исследована устойчивость 2-хлорэтилфосфоновой кислоты при комнатной температуре аммонизированного до различных значений pH среды раствора 2-хлорэтилфосфоновой кислоты с дигидрофосфатом аммония и фосфорной кислоты при мольных соотношениях компонентов 1.0 : 0.55. Результаты исследования представлены на (рис. 6).

Из полученных данных видно, что при значениях pH среды 2.0-4.0 разложение 2-хлорэтилфосфоновой кислоты происходит в течение первых 6 месяцев, а в последующих разложение практически идет незначительно, в то время как при значениях pH раствора 4.5 – разложение 2-хлорэтилфосфоновой кислоты продолжается в течение 12 месяцев заметной скоростью и достигается до 4.77 % [9,20,21].

Минимальное разложение 2-хлорэтилфосфоновой кислоты наблюдается в интервале pH 2.0-3.5, где потеря препарата в течение 6 месяцев не превышает 1.95 %, а 12 месяцев – 2.09 %.

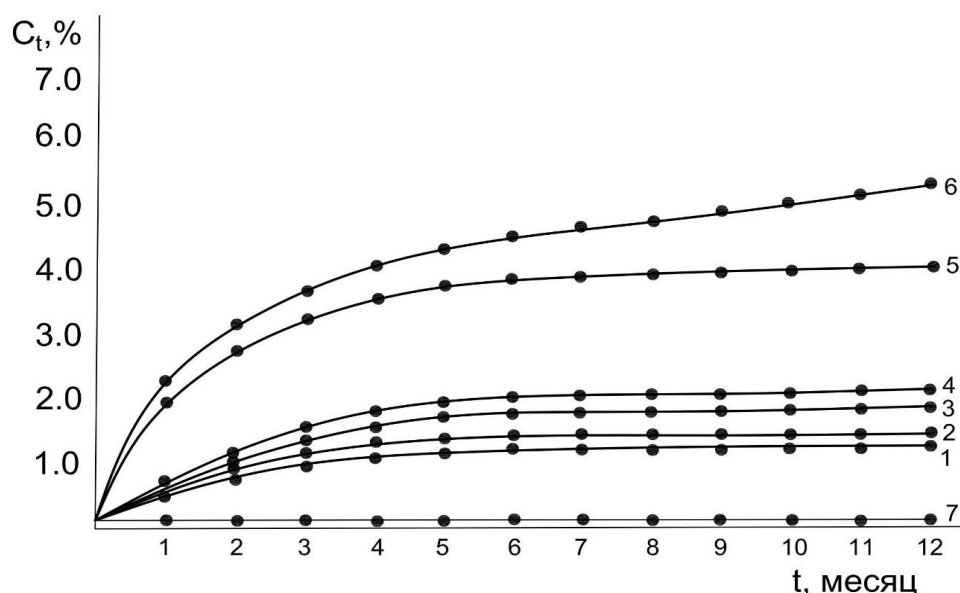


Рис. 6. Степень разложения 2-хлорэтилфосфоновой кислоты в аммонизированном растворе (дигидрофосфата аммония) и экстракционной фосфорной кислоте в зависимости от pH среды и продолжительности хранения: Значения pH: 1-2.0, 2-2.5, 3-3.0, 4-3.5, 5-4.0, 6-4.5, 7- чистый 50%-ный водный раствор 2-хлорэтилфосфоновой кислоты

Закключение. Из результатов исследования водных систем с участием дигидрофосфата аммония, аммиака, 2-хлорэтилфосфоновой и фосфорной кислот следует, что в них происходит образование фосфатов и 2-хлорэтилфосфонатов аммония, которые хорошо растворимы в воде с образованием стабильных, насыщенных растворов, имеющие низкие температуры кристаллизации.

На основании изучения степенны разложения 2-хлорэтилфосфоновой кислоты в аммонизированном растворе дигидрофосфата аммония и экстракционной фосфорной кислоте в зависимости от рН среды и продолжительности хранения, установлено оптимальное значение рН среды 3.5-3.6, также где имеется возможность уменьшить требование к специальным оборудованием для транспортировки, хранения и применения готового продукта.

Таким образом, результаты проведенных исследований указывает на целесообразность получения многофункционального, комплексно-действующего дефолианта и стимулятора раскрытия коробочек хлопчатника на основе дигидрофосфата аммония, аммиака, 2-хлорэтилфосфоновой и фосфорной кислоты.

Список литературы

1. Умаров А.А., Кутянин Л.И. Новые дефолианты: поиск, свойства, применения.-М: Химия, 2000.-143 с.
2. Тешаев Ш.Ж. Роль дефолиации в хлопководстве//Актуальные проблемы современной науки. -2007.-№ 3. –С.116-117.
3. Карадемир Э., Карадемир С., Басбаг С. Определение влияния времени дефолиации на урожай и качество хлопка //Журнал Центрально европейского сельского хозяйства.-2007.-Т.8.-№ 3.-С.357-362.
4. Sidikov A.A. and etc.//International Journal of Advonced Reserch in Science. Engineering and Tehnologi.-Vol.5.-Issue 3.-March 2018.- P. 13869-13875
<http://ijarsset.Com/upload/2020/may/66-element-72.pdf>
5. Кодирова В.Т., Абидова М.А. //Universum технические науки электрон. научн. журн.-2019.-№ 11(68). <https://7.Universum.com/ru/tech/archive/item/8127>
6. Мияссаров И.М. и др. (ЕСУ)// Еж.научн.жур. -2020.-1 часть. -№ 6(75) –С.60-64 doi: 10.31618/ESU 2413-9335. 2020.1.75.825.
7. Teshaeв F., Khaitov B.// Journal of Cotton Reserch and Development (CRDA). – India. -2015. - № 1.-Pp.57-60. <http://www.crdaindia.Com/pest-issue.php>
8. А.с. 843911 СССР. Дефолиантный состав /Н.Ф.Зубкова, Л.Г.Маркина и др. (СССР.-№ 2626758/30-15; заявлено 12.06.78; опубл. 7.07.1981. //Открытия, изобретения. -1981.-№ 25.-С.24.
9. 2-хлорэтилфосфоновая кислота (50% водный раствор). Технические условия 6-00-0210054-006-90 (взамен ТУ 6-02-3-375-88).-33 с.
10. Трунин Ф.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. Куйбышев, 1977. Деп. ВИНТИ № 584-87. 94с.
11. Зотов С.Б., Тужиков О.И. 2- хлорэтилфосфоновая кислота-особенности выбора способа производства //Известия Вол ГТУ.-2005.№ 1.-С.66-69.

12. Баженова Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений.-Екатеринбург, 2008.-356 с.
13. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков.-М: Металлургия, 1975.-423 с.
14. Методические рекомендации по определению фазового состава сырья и продуктов фосфатного производства методом рентгеновской дифрактометрии //ЛенНИИГипрохим. –Л.: 1982. -44с.
15. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.Р., Озерова М.И., и др. Практическое руководство по термографии. Казань, 1976. 220 с.
16. Дмитренко А.О., Макушова Г.Н., Пожаров М.В. Термический и термогравиметрический метод анализа. Учебно-методические пособие.- Электронный ресурс. Саратов: Изд-во Саратовского государственного университета, 2015. 50 с.
17. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. –М.: Изд-во МГУ, 1977. -87с.
18. Накамото К. ИК-спектры КР неорганических и координационных соединений.-Москва: Мир, 1991. 536 с.
19. Р.Ю.Зинюк, А.Г.Балыков, И.Б.Гавриленко, А.М.Шевяков, ИК-спектроскопия в неорганической технологии, Ленинград: Химия, 1983, 160 с.
20. Ракитин Ю.В., Ракитин В.Ю. Природа действия 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и других этиленвыделяющих регуляторов роста и развития растений // Агрохимия. 1979.-№5.-С 126-149.
21. Крейцберг Н.К., Романовская О.И., Павулия Д.А. Динамика поступления и разложения 2-хлорэтилфосфоновой кислоты в воде и растениях озимой ржи // Изв. АН Латв ССР.-1984.-№8.-С.118-121.