

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ 2-ХЛОРЭТИЛФОСФОНОВУЮ КИСЛОТУ И АММИАК

Абдурахманов Улугбек Курганбаевич

*канд. хим. наук, доц. кафедры медицинской химии,
Андижанский государственный медицинский институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
E-mail: Chemist_au@list.ru*

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF WATER SYSTEMS INCLUDING 2-CHLOROETHYLPHOSPHONIC ACID AND AMMONIA

Ulugbek Abduraxmanov

*Kandidat of Chemical Sciences,
Andijan State Medical Institute,
Republic of Uzbekistan, Andijan*

АННОТАЦИЯ

Визуально политермическим методом изучена растворимость в системе 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода от $-50,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и на основе политерм растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма системы. На политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и соединений $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$.

ABSTRACT

The solubility in the system was studied visually by the polythermal method. 2-chloroethylphosphonic acid – ammonia – water from $-50.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a polythermal diagram of the system was constructed based on the solubility polytherms of binary systems and internal sections. On the polythermal solubility diagram, the fields of crystallization of ice, 2-chloroethylphosphonic acid and compounds $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$ are distinguished.

Ключевые слова: аммиак, 2-хлорэтилфосфоновая кислота, политерма растворимости, 2-хлорэтилфосфонат аммония, 2-хлорэтилфосфонат диаммония.

Keywords: ammonia, 2-chloroethylphosphonic acid, solubility polytherm, 2-chloroethylphosphonate of ammonium, 2-chloroethylphosphonate of diammonium.

Предуборочное удаление листьев заметно ускоряет созревание коробочек хлопчатника. Поэтому дефолиация – важное агротехническое мероприятие, способствующее повышению сбора урожая хлопка-сырца [1].

Одним из важнейших показателей дефолиантов, обуславливающих широкое практическое применение, является их экологическая безопасность. Для создания новых малотоксичных дефолиантов, отличающихся высокой эффективностью, необходимо дешевое и недефицитное сырье [2].

Целью настоящей работы является получение различных соединений на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты, возникающие при синтезе новых дефолиантов.

Для характеристики поведения исходных компонентов при их совместном присутствии в широком концентрационном и температурном интервале изучена система 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода.

Система аммиак – вода, являющаяся составляющей частью изучаемой системы, была объектом исследований ряда авторов [3; 5; 6].

Данные, полученные нами, хорошо согласуются с литературными. На диаграмме плавкости системы $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$ выявлены линии ликвидуса 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и два новых соединения: $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$.

Для системы $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ изучено семь внутренних разрезов (рис. 1). По данным политерм бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода от температуры полного замерзания системы ($-50,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, на которой разграничены поля кристаллизации льда, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и соединений $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot\text{NH}_3$, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2\cdot 2\text{NH}_3$. Установлены две тройные точки системы, для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесного раствора (табл. 1).

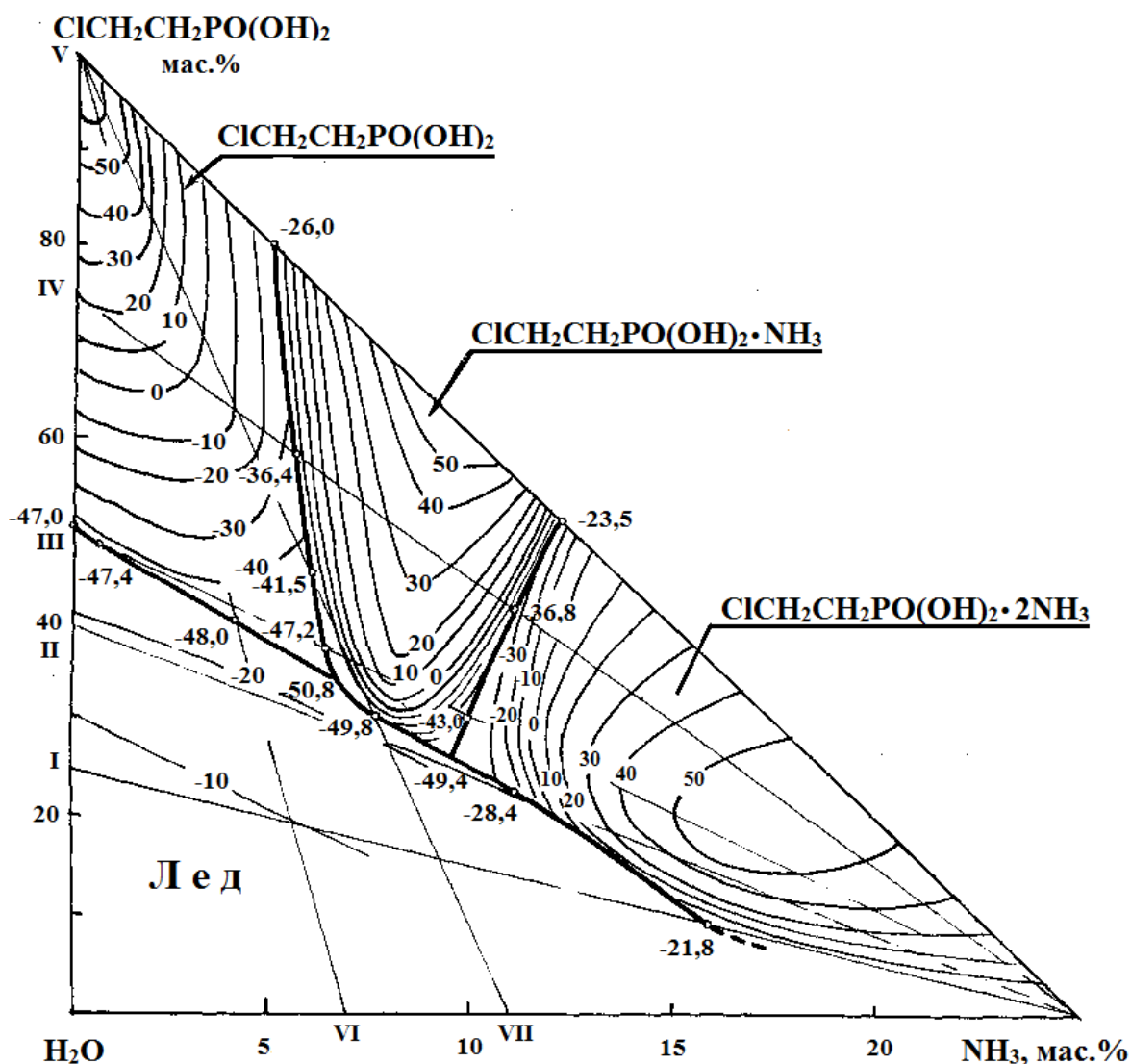


Рисунок 1. Политерма растворимости системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода

На политермической диаграмме растворимости внутри полей кристаллизации через каждые 10 °С нанесены изотермы растворимости. Построены проекции политермических кривых растворимости на стороны 2-хлорэтилфосфоновая кислота – вода и аммиак – вода.

Как видно из приведенных данных, в изученной системе образуются новые фазы $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, которые выделены в кристаллическом виде и идентифицированы химическим, рентгенофазовым, дериватографическим и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Таблица 1.

Двойные и тройные узловые точки системы 2-хлорэтилфосфоновая кислота – аммиак – вода

Состав жидкой фазы, масс.%			Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
$\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2$	NH_3	H_2O		
50,4	–	49,6	–46,0	Лед + $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2$
48,6	0,7	50,7	–46,4	То же
40,2	4,1	55,7	–48,0	То же
80,0	5,0	15,0	–26,0	$\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2$ + $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO(OH)}_2 \cdot \text{NH}_3$
57,8	5,6	36,6	–36,4	То же
45,4	6,0	48,6	–41,5	То же
37,2	6,4	56,4	–47,2	То же

Состав жидкой фазы, масс. %			Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
$\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$	NH_3	H_2O		
34,0	6,7	59,3	-50,8	Лед + $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$ + $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$
30,0	7,7	62,3	-49,6	Лед + $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$
25,6	9,6	64,8	-49,4	Лед + $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
30,0	10,0	60,0	-47,0	$\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ + $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
41,6	11,1	47,3	-36,8	То же
51,2	12,2	36,6	-23,6	То же
22,1	11,2	66,7	-28,4	Лед + $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$
8,8	16,0	75,2	-27,8	То же

Химический анализ фазы, выделенной из предполагаемой области кристаллизации $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$, дал следующие результаты:

найденно, масс. %: С – 14,31; Н – 5,93; N – 8,48; Cl – 22,13; P_2O_5 – 43,11. вычислено масс. %: С – 14,86; Н – 5,57; N – 8,67; Cl – 21,98; P_2O_5 – 43,96; а для $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$:

найденно, масс. %: С – 13,10; Н – 7,21; N – 15,33; Cl – 20,18; P_2O_5 – 39,18. вычислено, масс. %: С – 13,45; Н – 6,72; N – 15,69; Cl – 19,89; P_2O_5 – 39,78.

Образование моно- и диаммоний-2-хлорэтилфосфонатов подтверждается данными рентгенофазового анализа, согласно которому они имеют индивидуальные кристаллические решетки, которые не характерны для исходных компонентов (рис. 2).

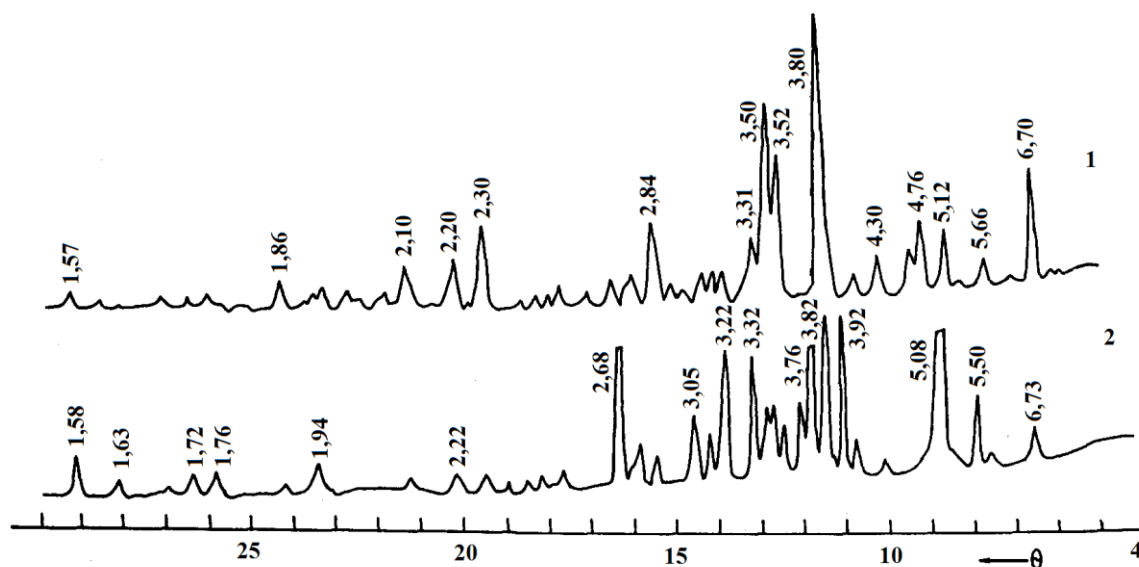


Рисунок 2. Рентгенограммы: 1 – $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$; 2 – $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Характерными температурными эффектами на кривых нагревания аммонийных солей 2-хлорэтилфосфоновой кислоты являются эффекты плавления и разложения. $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ плавится при 140 °С. При 260 °С происходит его разложение с удалением 41,3% вещества. Эндотермический эффект, наблюдаемый при 356 °С, соответствует удалению 10,7% вещества. Дальнейшее разложение 2-хлорэтилфосфоната аммония не характеризуется ярко выраженными температурными эффектами. Общая потеря массы при нагревании соединения до 600 °С составляет 77,3%.

Аналогичский характер представляют кривые нагревания $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$. На деривато-

грамме его температуре плавления соответствует эндотермический эффект при 132 °С. Последующие термоэффекты, наблюдаемые при 252 и 282 °С, отвечают разложению его с удалением соответственно 12–20% вещества. При нагревании до 600 °С потеря массы по ТГ дериватограммы составляет 62,0%.

Характерные полосы поглощения ν_a и ν_{as} колебания N–H связей свободного аммиака обычно наблюдаются в области частот 3336 и 3414 cm^{-1} [4].

В ИК-спектре $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{CICH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ эти полосы исчезают и появляются новые полосы поглощения в области частот 3310–3000 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями NH_4^+ группы (рис. 3). В соединениях

симметричные и асимметричные валентные колебания $\text{PO}(\text{OH})_2$ группы смещаются в низкочастотную область соответственно на 15–50 и 15–20 см^{-1} по сравнению со свободной молекулой 2-хлорэтилфосфоновой кислоты. Кроме того, в спектре

$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ в области валентных симметричных колебаний $\nu_s(\text{PO}(\text{OH})_2)$ наблюдаются две полосы при 955–920 см^{-1} , указывая на неравноценность двух гидроксильных групп.

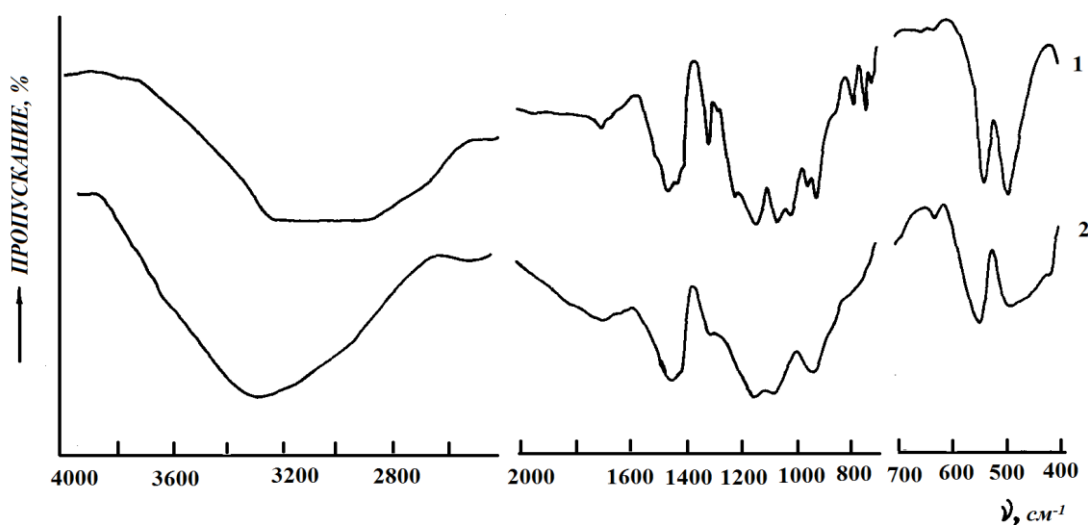


Рисунок 3. ИК-спектры: 1 – $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$; 2 – $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_3$

Полученные данные показывают, что в рассматриваемых соединениях связь между аммиаком и 2-хлорэтилфосфоновой кислотой осуществляется за счет ионной связи в результате образования аммонийных солей.

В результате взаимодействия аммиака с 2-хлорэтилфосфоновой кислотой в водной среде образуется 2-хлорэтилфосфонат аммония и диаммония, для

которых определены области кристаллизации, температурные и концентрационные пределы существования. Из них 2-хлорэтилфосфонат аммония предложен в качестве дефолианта хлопчатника.

Определены дефолирующие активности, оптимальные нормы расхода на единицу посевов площади и разработан способ получения на основе диаграмм растворимости.

Список литературы:

1. Абдурахманов У.К. Синтез дефолиантов на основе карбамида, тиокарбамида, аммиака, 2-хлорэтилфосфоновой, фосфорной, моно- и трихлоруксусных кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 1991. – 21 с.
2. Абдурахманов У.К. Физико-химическое изучение процесса образования 2-хлорэтилфосфоната мочевины // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* – 2021. – № 5 (83) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/11633>.
3. Абдурахманов У.К., Холбоев Ю.Х. Фазовые равновесия в водных системах из трихлорацетата и тиомочевины // *Universum: химия и биология : электрон. научн. журн.* – 2020. – № 9 (75) / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/10683>.
4. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений. – М. : Наука, 1977. – С. 85.
5. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. – Л. : Химия, 1972. – 248 с.
6. Справочник по растворимости / отв. ред. В.В. Кафаров. – М. – Л. : АН СССР, 1961. – Т. I. – Кн. I. – 960 с.