

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В ВОДНОЙ СИСТЕМЕ  
С УЧАСТИЕМ ХЛОРАТОВ И ХЛОРИДОВ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ  
И 2-ХЛОРЭТИЛФОСФОНАТ БИС МОНОЭТАНОЛАММОНИЯ**

**Эргашев Дилмурод Адилжонович**

*младший научный сотрудник,  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан  
100170, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а*

**Аскарова Мамура Камиловна**

*канд. хим. наук, старший научный сотрудник,  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан  
100170, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а*

**Тухтаев Сайдиахрал**

*д-р хим. наук, академик,  
Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан  
100170, Республика Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а  
E-mail: [dilmurod-ergashev2203@mail.ru](mailto:dilmurod-ergashev2203@mail.ru)*

**INTERACTION OF COMPONENTS IN WATER SYSTEM  
WITH THE CHLORATES AND CHLORIDES CALCIUM, MAGNESIUM  
AND 2-CHLORETHILPHOSPHONATE BIS MONOETHANOLAMMONIUM**

***Dilmurod Ergashev***

*Junior researcher of Institute of General and Inorganic Chemistry  
of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek str., 77-a*

***Mamura Askarova***

*Candidate of Chemical Sciences, senior researcher of Institute of General  
and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan,  
100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek str., 77-a*

*Saydiaxral Tukhtayev*

*Doctor of Chemical Sciences, academician, Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100170, Uzbekistan, Tashkent, Mirzo Ulugbek str., 77-a*

## АННОТАЦИЯ

Исследована растворимость компонентов в системе  $[22,52 \% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 17,51 \% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 4,33 \% \text{CaCl}_2 + 3,12 \% \text{MgCl}_2 + 52,52 \% \text{H}_2\text{O}]$  -  $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  визуально-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,  $[47,43 \% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 36,88 \% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 9,12 \% \text{CaCl}_2 + 6,57 \% \text{MgCl}_2]$ ,  $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и нового соединения состава  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ . Вышеуказанные поля на диаграмме растворимости сходятся в одной узловой неинвариантной точке. Соединение 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  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  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 хлорат кальций-магниевого дефолианта и 2-хлорэтилфосфонат бис моноэтаноламмония.

## ABSTRACT

The solubility of components of [22,52 % Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+17,51 % Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+4,33 % CaCl<sub>2</sub>+3,12 % MgCl<sub>2</sub>+52,52 % H<sub>2</sub>O]- ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH - H<sub>2</sub>O has been studied by visual polythermic method. The system was studied by help six slit based on which was built that polythermic diagram of system solubility. Liquidus surface of diagram solubility system are divided into ice crystallization areas of [47,43 % Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+36,88 % Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+9,12 % CaCl<sub>2</sub>+6,57 % MgCl<sub>2</sub>], ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>·2NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH and novel compound Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH. Above mentioned areas at solubility diagram are converged at the same main non-variant point. The compound was separated in crystal state from supposed area of its crystallization and it was identified by chemical, x-ray, thermogravimetric method analysis. It was found that Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH area crystallization is the largest volume on solubility diagram due to its low solubility in comparison with others. The analysis of initial components' x-ray and synthesized complex based on show that diffraction reflex is differed to each other as on value and interplanar space, and on intensity of diffraction line. The thermic analysis also confirms about individuality of novel compound. The data on solubility of components in studied system can be served as scientific basis when obtaining novel complex active preparation based on calcium-magnesium chlorate defoliant and 2-chlorethilphosphonate bis monoethanolammonium have been obtained.

**Ключевые слова:** физиологически активные вещества, политерма, растворимость, поля кристаллизации, двойные и тройные узловые точки, хлораты и хлориды кальция и магния, дефолианты.

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

Своевременная дефолиация хлопчатника гарантирует получение качественного хлопка-сырца, его высокую урожайность и экономический эффект. Несмотря на малотоксичность и низкую стоимость, рекомендованные к применению дефолианты не в полной мере соответствуют современным требованиям, предъявляемым сельским хозяйством и органами здравоохранения к химическим средствам защиты растений.

Существующие хлоратсодержащие дефолианты в ассортименте с точки зрения производства и применения являются наиболее малотоксичными и дешевыми препаратами. Хлоратные препараты жестко действуют на растения, тем самым снижая качество и урожайность выращенного сырца. Альтернативным является применение хлоратов вместе с этиленпродуцирующими добавками, которые улучшают действие хлоратов и приводят к быстрому росту и развитию сельскохозяйственных культур [1; 6].

Объектами исследования являются хлорат кальций-магниевый дефолиант [9] и 2-хлорэтилфосфонат бис моноэтаноламмония, синтезированные путем взаимодействия 2-хлорэтилфосфоновой кислоты с моноэтаноламином, взятых при мольном соотношении 1:2 и интенсивном перемешивании.

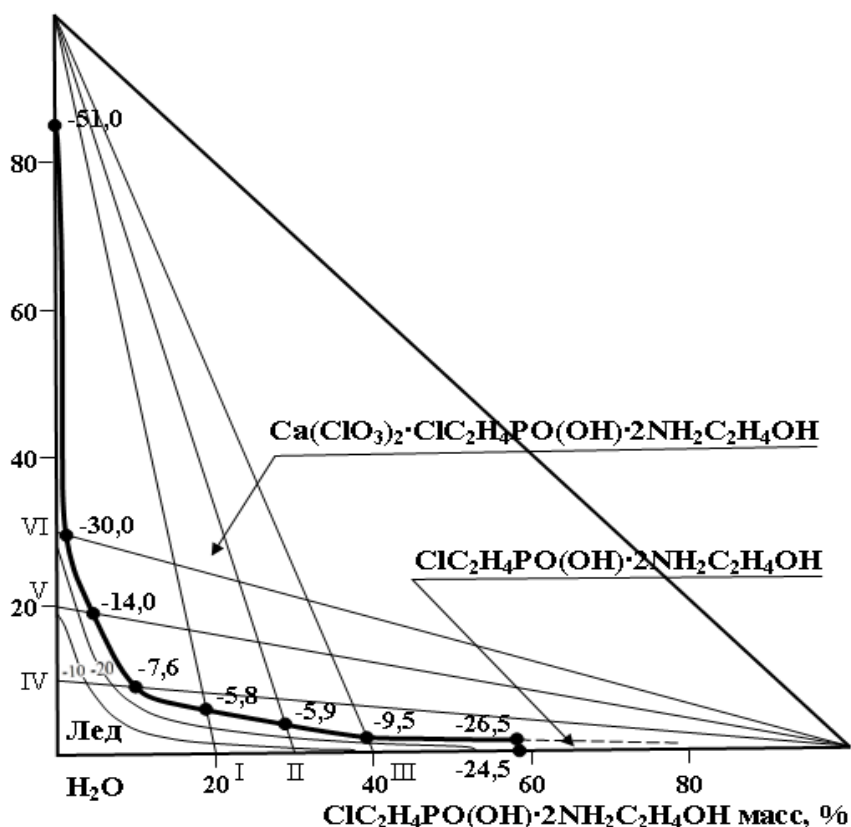
При изучении системы использован визуально-политермический метод [7]. При количественном химическом анализе применяли общеизвестные методы аналитической химии, в частности: хлорат-ион определяли объемным перманганатометрическим методом [4]; кальций и магний определяли объемным комплексонометрическим методом [8]; содержание хлор-иона по методу Мора [3].

Твердые фазы идентифицировали химическими и различными методами физико-химического анализа. Термический анализ исследуемой новой фазы проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон-3,0. Значения межплоскостных расстояний находили по справочнику [2; 5] согласно углу отражения, а интенсивность дифракционных линий оценивали по стобальной шкале.

Изучение бинарной системы [22,52 % Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+17,51 % Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+4,33 % CaCl<sub>2</sub>+3,12MgCl<sub>2</sub>+52,52 % H<sub>2</sub>O] - H<sub>2</sub>O показало, что на ее политермической диаграмме растворимости выявлены ветви кристаллизации льда и смеси солей [47,3 % Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+36,88 % Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+9,12 % CaCl<sub>2</sub>+6,57 % MgCl<sub>2</sub>]. Кристаллизация льда продолжается до 85,09 %-ного содержания [47,3 % Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+36,88 % Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+9,12 % CaCl<sub>2</sub>+6,57 % MgCl<sub>2</sub>] при -51,0 °С. Данная точка является переходной точкой, где начинается ветвь кристаллизации [47,3 % Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+36,88 % Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+9,12 % CaCl<sub>2</sub>+6,57 % MgCl<sub>2</sub>].

Для физико-химического обоснования процесса получения комплекснодействующего дефолианта на основе компонентов хлорат кальций-магниевого дефолианта и этиленпродукта - ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH изучена растворимость компонентов в системе [22,52 % Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+17,51 % Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+4,33 % CaCl<sub>2</sub>+3,12 % MgCl<sub>2</sub>+52,52 % H<sub>2</sub>O] - ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH - H<sub>2</sub>O. Система изучена с помощью шести внутренних разрезов, на основе которых построена политермическая диаграмма растворимости системы (рис. 1). Поверхность ликвидуса политермической диаграммы растворимости системы разделяется на поля кристаллизации льда, [47,43 % Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+ 36,88 % Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+9,12 % CaCl<sub>2</sub>+6,57 % MgCl<sub>2</sub>], ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>· 2NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH и нового соединения состава Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>· 2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH. Вышеуказанные поля на диаграмме растворимости сходятся в одной узловой неинвариантной точке.

[22,52%Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+17,51%Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> +  
4,33%CaCl<sub>2</sub>+3,12%MgCl<sub>2</sub>+52,52%H<sub>2</sub>O] масс, %



**Рисунок.1. Политермическая диаграмма растворимости системы [22,52 %Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+17,51 %Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+4,33 %CaCl<sub>2</sub>+3,12 %MgCl<sub>2</sub>+52,52 %H<sub>2</sub>O]-ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH - H<sub>2</sub>O**

**Таблица 1.**

**Двойные и тройные узловые точки системы [22,52 %Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+17,51 %Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+4,33 %CaCl<sub>2</sub>+3,12 %MgCl<sub>2</sub>+52,52 %H<sub>2</sub>O]-ClC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>PO(OH)<sub>2</sub>·2NH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH - H<sub>2</sub>O**

| Состав жидкой фазы, %                                                                                                                                                             |                                                                                              |                  | t <sub>кр</sub> , <sup>о</sup><br>С | Твердая фаза                                                                                                                                             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| [22,52 %Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>17,51 %Mg(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> +<br>4,33 %CaCl <sub>2</sub> +<br>3,12 %MgCl <sub>2</sub> +<br>52,52 %H <sub>2</sub> O] | ClC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PO(OH)·<br>2NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | H <sub>2</sub> O |                                     |                                                                                                                                                          |
| 85,09                                                                                                                                                                             | -                                                                                            | 14,91            | -51,0                               | Лед + Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·<br>ClC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> PO(OH) <sub>2</sub> ·<br>2NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH |
| 29,5                                                                                                                                                                              | 1,0                                                                                          | 69,5             | -30,0                               | То же                                                                                                                                                    |
| 19,0                                                                                                                                                                              | 4,7                                                                                          | 76,3             | -14                                 | -//-                                                                                                                                                     |
| 8,8                                                                                                                                                                               | 9,8                                                                                          | 81,4             | -7,6                                | -//-                                                                                                                                                     |
| 6,3                                                                                                                                                                               | 18,6                                                                                         | 75,1             | -5,8                                | -//-                                                                                                                                                     |
| 4,2                                                                                                                                                                               | 28,5                                                                                         | 67,3             | -5,9                                | -//-                                                                                                                                                     |
| 2,2                                                                                                                                                                               | 39,2                                                                                         | 58,6             | -9,5                                | -//-                                                                                                                                                     |

|     |      |      |       |                                                                                                                                                                                                                                     |
|-----|------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,6 | 58,0 | 40,4 | -26,5 | Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ |
| -   | 58,5 | 41,5 | -24,5 | Лед + $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$                                                                                                                                |

Наибольший объем на диаграмме растворимости принадлежит полю кристаллизации  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  из-за малой растворимости его по сравнению с другими компонентами системы. Образование соединения в системе происходит соответственно при 1,6-40,5 % и 0,8-58,2 %-ных содержаниях хлорат кальций-магний и 2-хлорэтилфосфонат бис моноэтаноламмония. Соединение выделено в кристаллическом состоянии из предполагаемой области ее кристаллизации и идентифицировано химическим, рентгенофазовым и термогравиметрическим методами анализами.

Химический анализ дал следующие результаты:

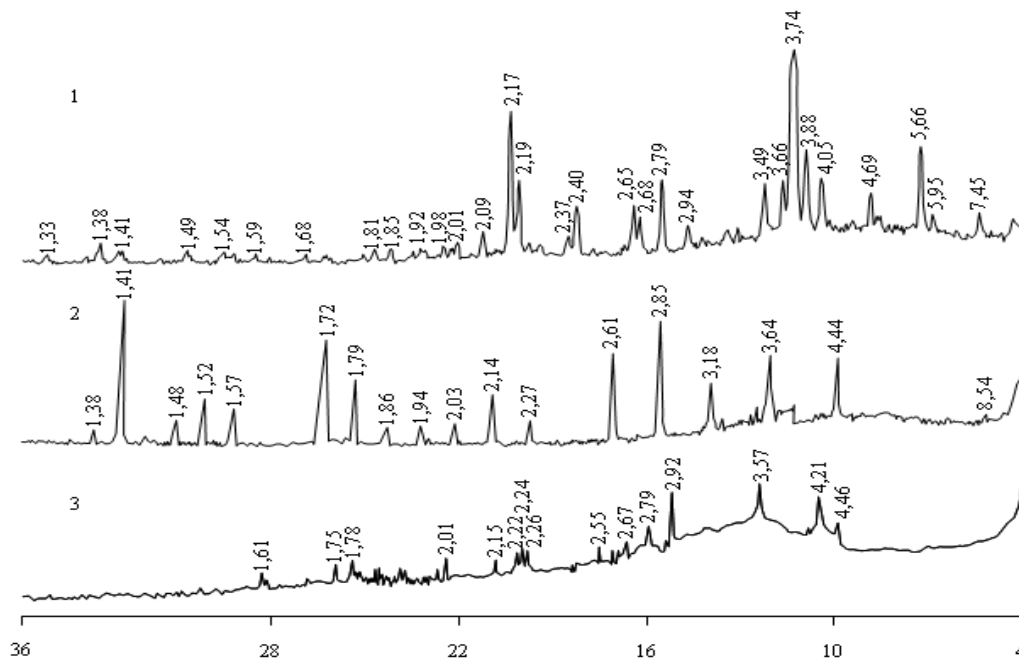
Найдено, масс. %:  $\text{Ca}^{2+}$  - 7,85;  $\text{ClO}_3^-$  - 33,74;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 28,52; C - 9,64; H - 2,41; Cl - 7,45; N - 2,72.

Вычислено для  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ , масс. %:  $\text{Ca}^{2+}$  - 8,05;  $\text{ClO}_3^-$  - 33,54;  $\text{P}_2\text{O}_5$  - 28,52; C - 9,64; H - 2,41; Cl - 7,13; N - 2,81.

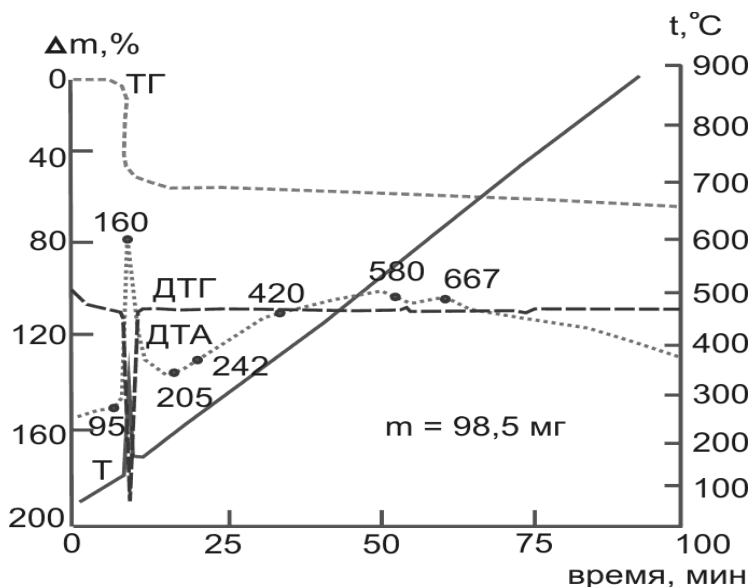
Анализ рентгенограммы исходных компонентов и синтезированного комплекса на их основе показывает, что дифракционные рефлексы отличаются друг от друга, как по значению межплоскостных расстояний, так и по интенсивностям дифракционных линий (рис.2.).

На кривой нагревания соединения наблюдается три эндотермических эффекта при 95, 205, 242 °С и четыре экзотермических эффекта при 160, 420, 580 и 667 °С. Появление первого эндотермического эффекта характеризуется удалением двух процентов влаги. Природа интенсивного экзотермического эффекта связана с разложением хлоратного, фосфонатного и моноэтаноламмонийного фрагментов. Потеря массы в диапазоне 130–177 °С по кривой ТГ составляет 54,82 %. Дальнейшее повышение температуры сопровождается

появлением последующих термоэффектов. Общая потеря массы в интервале температур 60-900°C по кривой ТГ составляет 68,02 % (рис. 3).



**Рисунок.2. Рентгенограммы  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  (1),  $[47,43 \% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 36,88 \% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2] + 9,12 \% \text{CaCl}_2 + 6,57 \% \text{MgCl}_2$  (2) и соединения  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  (3)**



**Рисунок.3. Дериватограмма  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$**

Таким образом, полученные данные по растворимости компонентов в изученной системе визуально-политермическим методом  $[22,52 \% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 17,51 \% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 4,33 \% \text{CaCl}_2 + 3,12 \% \text{MgCl}_2 + 52,52 \% \text{H}_2\text{O}]$



-  $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  могут служить научной основой при получении нового комплексно действующего препарата на основе хлорат кальций-магниевого дефолианта и 2-хлорэтилфосфонатбисмоноэтаноламмония. В системе установлено образование соединения  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{ClC}_2\text{H}_4\text{PO}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ . Соединение идентифицировано химическим, термическим и рентгенофазовым методами анализа.

### Список литературы:

1. Бокарев К.С. Дефолианты и десиканты растений. – М.: Наука, 1965. – 48 с.
2. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т. 2. – М.: Недра, 1966. – 330 с.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). – М.: Высшая школа, 1991. – 250 с.
4. Жидкий хлорат магниевого дефолианта. Технические условия. Ts 00203855-34: 2015. – 14 с.
5. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. – М.: Metallurgia, 197., – 423 с.
6. Рогожин В.В. Физиолого-биохимические механизмы формирования гипобиотических состояний высших растений : автореф. дис. докт. биол. наук. – Иркутск, 2000. – 39 с.
7. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод. Куйбышевский политехн. инс-т: – Куйбышев, 1977. – 94 с. / Деп. В ВИНТИ № 584-78.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
9. Namrakulov Z.A., Askarova M.K., Tukhtaev S. Preparation of calcium-magnesium chlorate defoliant from dolomite, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 50, 1, 2015, 65-70, Sofia.