

**РЕСПУБЛИКА УЗБЕКИСТАН  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ  
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ**

---

*На правах рукописи*  
УДК 631.85.661

**ЭШМУРАТОВА МАФТУНА ШЕРАЛИЕВНА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДЕФОЛИАНТА НА  
ОСНОВЕ ХЛОРАТА МАГНИЯ, КАРБАМИДА И НИТРАТА  
ГУАНИДИНА**

Специальность: 5А320401-Химическая технология неорганических веществ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание академической степени магистра

Научный руководитель  
доц. Ф.Э. Умиров

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Характеристика основных видов дефолиантов	12
1.2. Основные способы получения дефолиантов на основе хлоратов	17
1.3. Физико-химические системы, состоящие из хлоратов и нитрат гуанидиновых солей	25
Глава 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	28
2.1. Объекты исследования	28
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ КАРБАМИД, НИТРАТ ГУАНИДИНА, ХЛОРАТОВ НАТРИЯ, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ	31
3.1. Растворимость бинарных водных системах, состоящих из хлоратов натрия, магния и солей нитрата гуанидина	31
3.2. Политерма растворимости систем хлорат магния [37,1 % карбамид + 62,9 % нитрат гуанидина] – вода	33
3.3. Растворимости систем хлорат кальция [37,1 % карбамид + 62,9 % нитрат гуанидина] – вода	42
3.4. Политерма системы хлорат натрия – [37,1% карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] – вода.	47
Глава 4. ПОЛУЧЕНИЕ ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТА МАГНИЯ И НИТРАТ ГУАНИДИНА	51
4.1. Дефолианты на основе хлората натрия, магния, кальция и нитрат гуанидина	51
4.1.1. Обоснование и изучение процесса получения дефолиантов на основе хлората магния и нитрата гуаниддина	53
4.1.2. Технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе хлората магния и нитрата гуаниддина	59
ВЫВОДЫ	60
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	61
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ	74

**ABTRACT****of the master thesis on “The study of technology for magnium chlorate based defoliant urea, guanidine nitrate”**

**Actuality and importance of the topic.** Produced by Fergana of "Nitrogen" low-toxic liquid and solid defoliants based magnesium chlorate despite low toxicity have the "inflexibility" of action on plants, causing burns the leaves, young and full of boxes, which leads to a decrease in cotton yield and poor quality. Domestic drug "Sikhat" low toxicity and mild compared to plants with chlorate - magnesium based defoliant. However, this defoliant is still used in large doses per unit area of planting. The above causes an increase in activity of defoliating based magnesium chlorate, the "Sikhat" and develop on the basis of their mild defoliants.

From the above it is obvious the need for exploration and development concentrated on the active substance of low-toxic and highly effective mild defoliants on plants reduce the negative effects of defoliants on cotton. Technological parameters of cotton fiber and seed oil. In perspective, in our opinion, is the synthesis and use of drugs on the basis of existing chlorate based defoliants with guanidine derivatives.

**The purpose and objectives of the study** is physical and chemical basis of receipt and development of technological schemes to obtain the establishment of optimum operating parameters of the production complex defoliants based on magnium chlorate salts of guanidine nitrate. Accordingly, the following problems have been solved:

- To study the relative solubility of the components in the water system, including magnium chlorate, guanidine nitrate salts in wide temperature and concentration ranges;

- To establish the optimal defoliating compositions and offer them as a cotton defoliant;

- To determine the optimal process parameters and develop fundamental technological scheme of the complex operating defoliants based on magnium

chlorate salts of guanidine nitrate to consolidated laboratory and pilot testing of the proposed technology;

- To investigate the physicochemical properties of the defoliants and to evaluate their effectiveness in cotton agro-chemical conditions in the small plot and production tests.

**Scientific novelty.** New data on heterogeneous phase equilibria in 1-system with the participation of water, magnesium chlorate and nitrate guanidine. Construct their polythermal solubility diagrams. It was determined the concentration and temperature ranges of the existence of the equilibrium solid phases. The nature of the solubility and quantified mutual salting-out and salting-out effect of the components on each other in co-dissolving magnesium chlorate salts of guanidine nitrate in the respective systems.

A study of changes in the physico-chemical properties (crystallization temperature, viscosity, density) and solutions of magnesium salts of guanidine nitrate, dissolution processes, melting and solidification of melts of components depending on temperature, duration of the process, the optimal ratio identified components technological process of obtaining tracking mode complex acting Liquid defoliants.

**The practical value and implementation.** The results of the systems studied it possible to establish the optimum compositions of components and context of defoliants proposed as defoliants. The optimal process parameters for obtaining a complex action of liquid defoliant based on magnesium chlorate and nitrate guanidine. Developed and the norms of the principal technological scheme of the defoliants.

**The main provisions for the defense:**

- New data on the development of scientific and technological base of high-performance, mild defoliants;

- Data on the solubility in aqueous systems consisting of magnesium chlorate salts of guanidine nitrate to study and identify the optimal conditions for developing new defoliants;

- New technical solutions for complex technology of the existing liquid defoliants based on magnesium chlorate and guanidinenitrate.

**Scientific and practical significance.** The scientific significance of the work lies in the fact that the results of the research were the scientific basis for the development of technology for producing liquid defoliants based on sodium chlorate and guanidinenitrate.

**The object:** to study the solubility diagram and developing new liquid defoliants based on sodium chlorate salts of guanidine nitrate.

## ВВЕДЕНИЕ

Хлопководство - одна из ведущих отраслей народного хозяйства Республики Узбекистан, эффективность которой в значительной степени зависит от своевременной уборки урожая хлопка-сырца хлопкоуборочными машинами. В свою очередь, это связано с эффективностью применяемых дефолиантов для удаления листьев хлопчатника.

Главными условиями эффективного применения дефолиантов является: высокая дефолирующая активность, обеспечивающая опадение листьев до 80-90 %, отсутствие отрицательного воздействия на урожай хлопка-сырца, на качество волокна и семена хлопчатника; экологическая безопасность, с точки зрения охраны окружающей среды; невысокая стоимость.

На сегодняшний день существенно расширился ассортимент применяемых дефолиантов. Например, хлораты щелочных и щелочно-земельных металлов, фосфор органические препараты и др., которые широко применяются как у нас, так и за рубежом, в течение ряда лет. Однако, существующий ассортимент дефолиантов не соответствует современным требованиям, предъявляемым сельским хозяйством и органами здравоохранения.

Ряд препаратов обладает повышенной токсичностью для теплокровных - мышьяк содержащие дефолианты; эндатол, грамоксен, бутифос, фолекс и др. Хлораты натрия, кальция, магния, несмотря на малотоксичность, требуют высоких доз применения, что связано с большими транспортными затратами с опасностью загрязнения окружающей среды. К тому же они обладают высушивающими (десикационными) свойствами. Поэтому хлораты могут в той или в иной степени повреждать коробочки хлопчатника, вызывая зональные ожоги на их поверхности. Этот нежелательный эффект приводит к снижению урожая хлопка-сырца и его качества.

Другие препараты (дропп, хорвейд, этрел и др.) действуют недостаточно стабильно и кроме того, являются импортными дорогостоящими, покупаемыми за валюту.

Из вышеизложенного очевидна необходимость поиска и разработки концентрированных по действующему веществу малотоксичных высокоэффективных и мягкодействующих на растения дефолиантов, уменьшающих отрицательные последствия препаратов на урожайность хлопчатника, технологические показатели хлопкового волокна и масличность семян. Одним из перспективных путей решения этих актуальных задач являются подбор и сочетание существующего ассортимента дефолиантов с наиболее доступными и эффективными синергистами и поверхностно-активными веществами ПАВ. Роль ПАВ заключается в усилении смачивания кутикулы и облегчения проникновения раствора через устьица и оболочки клеток и повышении действия дефолиантов на важные физиологические системы путем легкой ее денатурации [10].

Республика Узбекистан располагает достаточными запасами отходов масложировой промышленности, представляющие собой собсток-натриевые соли жирных кислот, которые могут быть использованы в качестве дешевого поверхностно-активного вещества.

Перспективными, на наш взгляд, является синтез и применение препаратов на основе существующих хлоратсодержащих дефолиантов с производными гуанидина. Присутствие последних в составе дефолиантов, благодаря наличию антиауксиновых свойств, предотвращает вторичное отрастание листьев хлопчатника после дефолиации и значительно повышает ее эффективность, с одновременным устранением отрицательных воздействий препаратов на растения; представляется возможность снизить нормы расхода их активных компонентов, тем самым уменьшая жесткость действия препарата на хлопчатник.

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является физико-химическое обоснование получения и разработка принципиальной

технологической схемы получения с установлением оптимальных технологических параметров производства комплексно действующих дефолиантов на основе хлората магния, солей нитрат гуанидина. В соответствии с этим были решены следующие задачи:

- изучить взаимную растворимость компонентов водной системы, включающих хлорат магния, солей нитрат гуанидина в широком температурном и концентрационном интервалах;

- установить оптимальные дефолилирующие составы и предложить их в качестве дефолиантов хлопчатника;

- определить оптимальные технологические параметры и разработать принципиальную технологическую схему получения комплексно действующих дефолиантов на основе хлората магния, солей нитрат гуанидина провести укрупненные лабораторные испытания предложенных технологий;

**Научная новизна.** Получены новые сведения о гетерогенных фазовых равновесиях в системах с участием воды, хлоратов натрия, магния, кальция и солей нитрат гуанидина. Построены их политермические диаграммы растворимости. Выявлены концентрационные и температурные пределы существования равновесных твердых фаз. Согласно полученным данным в изученной системе происходит образование соединения  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$  и  $Ca(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$  в результате взаимодействия исходных компонентов, после кристаллизации которого занимает значительную часть диаграммы, по занимаемой площади кристаллизации можно судить о том, что это соединение мало растворимо в данной системе относительно других его компонентов. Образование соединения происходит легко в системе насыщенной хлоратом магния и кальция при введении 3,6 % от суммы карбамида и нитрата гуанидина. Минимальная концентрация хлората магния, вызывающая образование данного соединения в систему, составляет 10,6 %, а хлората кальция соответственно составляет 11,8%.

В результате изучения изменения физико-химических свойств (температуры кристаллизации, вязкости, плотности) растворов магния и солей нитрат гуанидина, процессов растворения, расплавления и затвердевания расплавов компонентов в зависимости от температуры, продолжительности процесса, выявлены оптимальные соотношения компонентов, технологический режим ведения процесса получения комплексно действующих жидких дефолиантов.

#### **Практическая ценность и реализация результатов работы.**

Результаты изученных систем позволили установить оптимальные составы компонентов и условия получения препаратов, предложенных в качестве дефолиантов. Установлены оптимальные технологические параметры получения комплексно действующего жидкого дефолианта на основе хлората магния и солей нитрат гуанидина. Разработаны нормы технологического режима и принципиальная технологическая схема получения дефолиантов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- новые данные по разработке научных и технологических основ получения высокоэффективных, мягкодействующих дефолиантов;
- данные по растворимости в водных системах, состоящих из хлората магния, солей нитрат гуанидина для обоснования и выявления оптимальных условий получения новых дефолиантов;
- новые технические решения по технологии получения комплексно действующих жидких дефолиантов на основе хлората магния и солей нитрат гуанидина.

**Научная и практическая значимость.** Научная значимость работы заключается в том, что результаты выполненных исследований явились научной основой для создания технологии получения жидких дефолиантов на основе хлората магния и солей нитрат гуанидина.

**Объект исследования:** изучение диаграммы растворимости и получение новых жидких дефолиантов на основе хлората магния и солей нитрат гуанидина.

**Методы исследования.** При количественном химическом анализе твердых фаз были использованы общеизвестные методы аналитической химии. Определение плотности жидких фаз проводили при помощи пикнометров ( $V=25\pm 0,015\text{мм}$ ), а вязкость – вискозиметром ВЗ-246. Рентгенофазовый анализ (ДРОН-3), термический анализ исследуемых соединений проводили на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей.

**Апробация:** Результаты диссертационной работы были опубликованы в 2 тезисах докладов материалов республиканской научно-технической конференции “Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития. Сб. тез. докл. VI- международной научно-технической конференции” “Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития, а также доложены на секционных заседаниях данной конференции.

**Научно-техническая база.** Данная работа была выполнена на кафедре химическая технология НГГИ и центральной лаборатории ОАО «Навоиазот», которая оснащена всем необходимым оборудованием для выполнения данной работы.

**Структура диссертационной работы.** Диссертационная работа изложена на 74 страницах машинного текста, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка использованной литературы, насчитывающего 131 наименований, списка опубликованных работ и приложения и содержит 10 таблиц и 15 рисунков.

**Апробация.** По теме диссертации опубликованы 2 тезиса докладов: на Международной научно-технической конференции «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» (26-27 апреля, 2013 г. НГГИ); Республиканской научно-технической конференции «Перспективы науки и производства химической технологии в Узбекистане» (22-24 мая, 2014 г. НГГИ);

**Личный вклад автора** заключается непосредственным участием во всех разделах и этапах работы – выбора метода исследования, методических подходах постановки цели и задачи исследований, проведение эксперимента, обобщение и интерпретация полученных результатов, формулирование окончательных выводов.

## ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЕФОЛИАНТОВ

#### 1.1. Характеристика основных видов дефолиантов

Хлопководство является одной из ведущих отраслей сельского хозяйства Республики Узбекистан [1].

В подготовке к машинному сбору хлопчатника в качестве дефолиантов ранее применялись производные цианамид кальция и свободный цианамид.

Цианамид кальция  $\text{CaCN}_2$  – кристаллическое вещество белого цвета, малорастворимое в воде. При  $25^\circ\text{C}$  в 1 литре воды растворяется 25 г цианамида кальция. Препарат относится к веществам средней токсичности,  $\text{LD}_{50}$  для белых мышей при введении в желудок - 400 мг/кг [2, 3]. Для дефолиации хлопчатника применялся технический продукт, получаемый азотированием карбида кальция при высоких температурах [4]. Цианамид кальция применялся методом опыливания при наличии достаточной росы. Дефолирующая эффективность препарата реализуется через продукты его гидролиза – свободный цианамид. Это ограничивало сферу его широкого применения. Недостатком препарата является высокая норма расхода на единицу посевов хлопчатника (35–60кг), малая растворимость в воде и неудобная препаративная форма для применения.

В качестве заменителя цианамида кальция рекомендован 40%-ный водный раствор свободного цианамида  $\text{N}\equiv\text{C} - \text{NH}_2$ , представляющий собой прозрачную жидкость слабо-желтого цвета без запаха. Свободный цианамид хорошо растворимое в воде, нестойкое соединение. В кислой среде распадается с образованием мочевины, а в щелочной – дицианамида. Препарат относится к веществам средней токсичности,  $\text{LD}_{50}$  для белых мышей и крыс –210 - 388 мг/кг. Норма расхода препарата 20-25 кг/га. [2,5,6]. Широкому применению свободного цианамида в качестве дефолианта препятствуют сложность технологии получения и малая устойчивость чистого препарата при хранении [7].

В хлопководстве в качестве дефолиантов нашли широкое применение соли хлорноватой кислоты – хлораты натрия, кальция и магния [8].

Хлорат натрия – бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 248-250<sup>0</sup>С, обладающее высокой растворимостью [9]. Хлорат натрия – горючее вещество, особенно в жаркие дни при малой влажности воздуха [10]. Для устранения этого недостатка к хлорату натрия добавляют различные гигроскопические соединения – хлориды магния, кальция и др. [11]. Часто хлорат натрия применяют в смеси с полиборатами натрия [12]. Из них хлорат пентаборат натрия хорошо растворим в воде, активно поглощается листьями хлопчатника, вызывая обильное их опадение. Оптимальная норма расхода хлорат пентабората натрия для дефолиации хлопчатника 10-15 кг/га. Хлорат натрия малотоксичен для теплокровных. Среднесмертельная доза его для экспериментальных животных варьируется в пределах 3600-6500 мг/кг [2].

Хлорат магния является основным и широко применяемым в настоящее время дефолиантом хлопчатника. Выпускается под названием хлорат магниевый дефолиант в виде шестиводной соли с содержанием 60±2% основного вещества. Полученный продукт сильно гигроскопичен, что требует хранения его в герметической таре.

Химический чистый гексагидрат хлората магния представляет собой бесцветное вещество, кристаллы которого имеют форму длинных ромбических игл или листочков. Относительная плотность 1800 кг/м<sup>3</sup>. Частично плавится при 35<sup>0</sup>С с выделением воды и может переходить в тетрагидрат [2,9,11]. Хлорат магния относится к группе малотоксичных пестицидов. ЛД<sub>50</sub> для экспериментальных животных соответствует в пределах 3400-6700 мг/кг [2, 12].

Хлорат – магниевый дефолиант хорошо растворяется в воде. Для дефолиации применяют метод опрыскивания водным раствором при нормах расхода препарата 12-14 кг/га [9,]. Дефолирующая активность его сопровождается с ярко выраженным десикационным действием.

Другой хлоратсодержащий дефолиант – хлорат-хлорид кальция. Препаративная форма дефолианта – слегка окрашенная светло-желтая жидкость, содержащая  $430 \pm 10$  г/л хлората кальция,  $380$  г/дм<sup>3</sup> хлорида кальция и не более  $45$  г/дм<sup>3</sup> хлорида натрия [2,18-20,24]. Хлорат-хлорид кальция хорошо растворим в воде, достаточно стабилен, гигроскопичен и малотоксичен. ЛД<sub>50</sub> для крыс –  $1112$  мг/кг [2,6]. Хлорат – хлорид кальция по характеру действия на листья хлопчатника напоминает хлорат магния и высокоэффективен в росных и безросных условиях разных зон, отличается замедленным действием по сравнению с хлоратом магния. Норма расхода  $24$ - $30$  кг/га [13].

В хлопководстве широко применялись препараты серии УДМ, представляющие собой баковые смеси хлората магния и хлорат – хлорида кальция с минеральными удобрениями – аммофосом, карбамидом и аммиачной селитрой [14].

Они по своей эффективности превосходят действие чистых хлоратов. При применении их наблюдается «мягкое» действие препарата на растения и обильное опадение листьев хлопчатника, отсутствуют ожоги коробочек [15].

Препараты серии УДМ относятся к малотоксичным соединениям (IV класс опасности). ПДК в воздухе рабочей зоны –  $10$  мг/м<sup>3</sup>.

По характеру действия на растения все препараты хлоратной группы являются дефолиант - десикантами. Различия в дозах хлоратных дефолиантов, проявляющих дефолирующую и десикационную активность, невелики. Поэтому, при применении их, дефолирующий эффект практически всегда сопровождается десикацией части листьев [28, 30, 31]. В качестве дефолианта хлоратные препараты применяются главным образом на хлопчатнике. Дефолирующее действие хлоратов более стабильно по сравнению с другими дефолиантами.

На основе хлората натрия и карбамида разработан эффективный дефолиант под названием «Сихат» [16].

Он представляет собой кристаллическое вещество от белого до светло-желтого цвета. Препарат мало гигроскопичен и стабилен при хранении в течение двух лет в условиях общепринятых для ядохимикатов. Действующим веществом препарата является комплексная соль – трикарбамидохлорат натрия [17]. «Сихат» хорошо растворим в воде, огневзрывобезопасен. Температура самовоспламенения составляет более 620 °С.

По параметрам острой токсичности относится к группе малотоксичных соединений. ЛД<sub>50</sub> для разных видов подопытных животных варьируется в пределах 11300-12000 мг/кг [18]. Эффективная доза препарата «Сихат» для средневолокнистых сортов хлопчатника 10-14 кг/га, а для тонковолокнистых 13-16 кг/га [18]. По сравнению с другими хлоратсодержащими дефолиантами «Сихат» мягче действует на растения хлопчатника, сохраняет накопленный урожай хлопка-сырца.

Высокая физиологическая активность с широким спектром действия выявлена у различных производных роданистоводородной кислоты [18]. Из них в качестве дефолианта и десиканта представляют интерес роданиды натрия и аммония.

Роданид натрия белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, метаноле, этаноле и ацетоне. Технический продукт окрашен в розовый или серый цвет, в качестве примесей может содержать сульфат натрия и другие соли. Как дефолиант и десикант используется препарат «Дебос» представляющий собой 80%-ный дробленый порошок.

«Дебос» рекомендуется для дефолиации растений люпина в фазе пожелтения корешка зародыша семени и десикации растений при побурении бобов - фаза желтых семядолей при норме расхода 10-20 кг/га [19]. Препарат для теплокровных животных среднетоксичен, ЛД<sub>50</sub> – для крыс 500-1000 мг/кг .

Роданистый аммоний представляет собой белое гигроскопическое вещество с температурой плавления  $149^{\circ}\text{C}$ , очень хорошо растворим в воде и спиртах, при  $20^{\circ}\text{C}$  в воде растворяется 62%.

В коксохимической промышленности роданистый аммоний выпускают в виде водных растворов, содержащих в качестве примеси соли серной и тиосерной кислот. Для борьбы с сорными растениями он применяется при нормах расхода до 300 кг/га, а при более высоких нормах обладает свойством стерилизатора почвы от всех видов сорных растений.

Соединения мышьяка обладают высокой биологической активностью. Среди них мышьяковая кислота и ее натриевая соль частично используются в качестве десикантов хлопчатника. [20]. При нормах расхода 2-5 кг/га эти вещества эффективно подсушивают листья хлопчатника и вызывают быстрое раскрытие коробочек. Сфера их применения ограничена из-за высокой токсичности для человека и животных ( $\text{LD}_{50}$  для крыс 50-100 мг/га). В последнее время используются в основном в США и Индии [2,8,21].

Среди неорганических соединений дефолирующую активность проявляют также хроматы и бихроматы натрия, кальция, аммония, сульфат аммония и аммиак [13,22]. Однако с появлением более эффективных препаратов хлоратной группы они не нашли применения в хлопководстве.

Среди фосфорорганических соединений эффективным дефолиантом оказался трибутилтретиофосфат – бутифос  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_3\text{PO}$ , представляющий собой светло-желтую жидкость с неприятным запахом, температура кипения  $154^{\circ}\text{C}$  при 0,5мм.рт.ст., плотность  $1530 \text{ кг/м}^3$ . В воде практически не растворяется, но хорошо растворяется в органических растворителях [2,7,23].

Многолетние испытания бутифоса на хлопчатнике в качестве дефолианта показали, что он «мягко» действует на растения и достаточно эффективен лишь для средневолокнистых сортов хлопчатника при норме расхода 2,5-3,0 кг/га [9,23]. Существенным недостатком его является высокая токсичность, неприятный запах и повышенная летучесть в условиях жаркого климата Центральной Азии. Он чрезвычайно опасен для людей и

окружающей среды. ЛД<sub>50</sub> для крыс – 225 – 500 мг/кг, ПДК в воздухе рабочей зоны – 0,2 мг/м<sup>3</sup>. В этой связи производство и применение бутифоса запрещено.

Другой фосфорорганический дефолиант - трибутилтретиофосфит («фолекс» или «мерфос»), который представляет собой светлую маслянистую жидкость. Фолекс (концентрат эмульсии с содержанием 70% действующего вещества) имеет резкий неприятный запах, высокотоксичен, быстродействующий дефолиант. В зависимости от состояния развития хлопчатника и климатических условий рекомендовано применять его в дозах 1,5-2,5 кг/га [2, 23].

Фосфорорганические дефолианты весьма токсичны для теплокровных, так как ингибируют холинэстеразу крови [54]. ЛД<sub>50</sub> фолекса для экспериментальных животных 150-850 мг/кг [2,7].

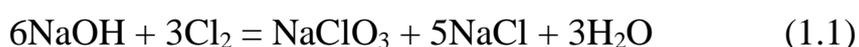
Из синтетических производных мочевины для дефолиации большой интерес представляет N-(1, 2, 3-тиадиазолил-5)-N- фенилмочевина, являющаяся действующим веществом дефолианта дропп [2, 24].

Действующее вещество дефолианта дропп является кристаллическое вещество белого цвета, плохо растворимое в воде и в органических растворителях, кроме диметилсульфоксида.

Дропп выпускается в форме 50%-ного смачивающегося порошка. Рекомендуются для применения в качестве дефолианта хлопчатника путем опрыскивания растений при раскрытии 2-4 коробочек, за 12-15 дней до сбора хлопка. Норма расхода дефолианта 0,2-0,5 кг/га.

## **1.2. Основные способы получения дефолиантов на основе хлоратов**

В промышленности хлорат натрия получают электрохимическим окислением хлорид – ионов в водных растворах хлорида натрия или путем хлорирования растворов гидроксида натрия по реакции:



Ранее хлорат натрия производился известковым способом, сущность которого заключается в хлорировании известкового молока с последующей обработкой полученного хлорат содержащего щелока сульфатом натрия. [8-10].



Хлорат натрия выделялся охлаждением выпаренного до плотности 1500 кг/м<sup>3</sup> маточного щелока.

В настоящее время хлорат натрия производится в основном электролизом водных растворов поваренной соли. Из-за большой экономичности этот метод имеет большее распространение.

Электрохимическое окисление хлоридов натрия в водных растворах характеризуется протеканием целого ряда процессов. Получение хлората происходит через стадию образования гипохлорита:



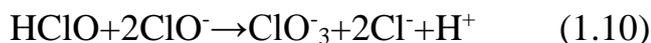
Возможно также образование гипохлорита натрия по электрохимическому механизму:



Электрохимический механизм окисления ионов гипохлорита можно описать следующим уравнением:



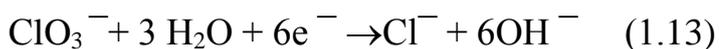
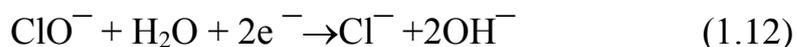
Образование ионов хлората по химическому механизму происходит в результате протекания следующих реакций:



С целью сокращения количества образующегося кислорода при реализации процесса стремятся обеспечить преимущественное протекание

процесса по реакциям (1.10 и 1.11) путем понижения значение рН раствора электролита.

Наряду с основными процессами, приводящими к образованию хлората, на катоде может происходить восстановление гипохлорита и хлората с образованием хлорида снижающего выход хлората по току.



В связи с этим для подавления побочных катодных процессов в раствор электролита вводят добавки бихромата натрия.

Технологический процесс производства хлората натрия включает стадию подготовки и электролиза раствора хлорида натрия, получения кристаллического хлората натрия. Процесс осуществляется в периодическом или непрерывном режиме. В периодическом способе максимальный выход хлората натрия по току достигается поддержанием оптимального температурного режима электролиза (40 °С) и требуемого значения рН раствора электролита (5,6-6,2). При электролизе концентрация хлорида натрия в электролите не должна снижаться ниже 100-120 кг/м<sup>3</sup>, иначе процесс прекращается. Хлорат натрия получают кристаллизацией (охлажденного) упаренного раствора. Основной принцип непрерывного способа заключается в организации работы электролизов по каскадной схеме. Это позволяет исключить уменьшение концентрации хлорида натрия ниже 100-120 кг/м<sup>3</sup> в электролите и обеспечить высокий выход по току.

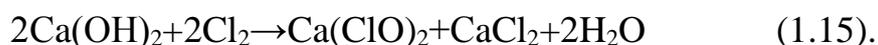
Получение кристаллического хлората натрия осуществляется как с выпаркой, так и без выпарки раствора после электролиза. При получении хлората натрия с выпаркой раствора концентрация его в электролите после выхода из каскада электролизера составляет 350-375 кг/м<sup>3</sup>, а при получении раствора без выпарки – 500-550 кг/м<sup>3</sup>. При получении хлората натрия с выпаркой раствора после электролиза концентрация его в выпаренном растворе должна составлять 850-950 кг/м<sup>3</sup>. Технология получения хлората натрия электрохимическим орошением поваренной соли освоена на

Ферганском ПО «Азот».

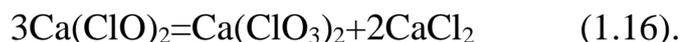
Другой дефолиант хлоратной группы - хлорат кальция. Его получают различными способами. Для получения небольшого количества хлората кальция представляет интерес обменная реакция между хлоридом кальция и хлоратом натрия в ацетоновой среде [8,25]:



Основное количество хлората кальция получают хлорированием известкового молока по реакции (1.2) [11,12]. Хлорирование проходит в две стадии с образованием гипохлорита и хлорида кальция на первой стадии:



На второй стадии после прореагирования всего  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из гипохлорита кальция образуется хлорат кальция:



Максимальный выход продукта (более 90 %) наблюдается при хлорировании известкового молока с концентрацией  $\text{CaO}$  200-220 г/дм<sup>3</sup> [9,10].

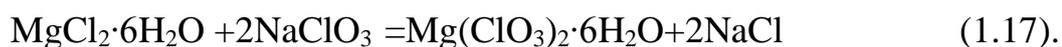
После хлорирования образуется смесь хлората и хлорида кальция, отделение которых друг от друга весьма затруднительно из-за хорошей растворимости их в тройной системе хлорат кальция - хлорид кальция - вода. В этой связи хлорат кальция производится под товарным названием хлорат-хлорид кальциевый дефолиант. Имеются различные способы получения этого дефолианта: хлорированием известкового молока с последующим частичным осаждением избытка хлористого кальция кальцинированной содой; отдельным или последовательным хлорированием известкового молока и содового раствора [26]; хлорированием смеси известкового молока с едким натрием [15].

Хлорат кальциевый дефолиант ранее выпускался на Усоле - Сибирском ПО «Химпром» отдельным хлорированием известкового молока и содового раствора с последующим смешиванием их при определенном соотношении и выделением из смеси хлорида натрия путем выпарки щелоков. Товарный продукт содержит 430 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ , 380 г/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCl}_2$  и не более 1,4 %

NaCl[11,12]. В настоящее время хлорат-хлорид кальциевый дефолиант не производится. В Узбекистане имеется реальная возможность организации производства хлорат кальциевого дефолианта на основе хлорида кальция содержащего в отходах Кунградского содового завода и хлората натрия – Ферганского ПО «Азот».

В лабораторных условиях хлорат магния может быть получен введением  $MgSO_4$  в раствор  $Ba(ClO_3)_2$ , нейтрализацией раствора  $KClO_3$  окисью или карбонатом магния, взаимодействием  $KClO_3$  с фторосиликатом магния, хлорированием гидроокиси магния [10], а также обменным разложением хлорида и сульфата магния с хлоратом натрия в ацетоновой среде [26].

В промышленных условиях хлорат магния получают взаимодействием хлората натрия с  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (бишофитом) в расплаве [11]:



При этом твердый кристаллический продукт, под названием хлорат магниевый дефолиант (ХМД) содержащий  $60 \pm 2\%$   $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$  получается при 100 %-ном использовании исходного сырья. Сущность производства хлорат магниевого дефолианта заключается в получении плавабишофита и проведении реакции взаимодействия в расплаве хлората натрия с хлоридом магния с последующим получением целевого продукта, охлаждением гомогенных расплавов компонентов. Данный способ получения хлорат магниевого дефолианта освоен на Ферганском ПО «Азот». Главным недостатком получения ХМД данным способом является то, что в нем не предусмотрен процесс разделения основного продукта от примеси хлоридов натрия и магния, достигающего до 40 %. Это приводит к использованию препарата с высокими нормами расхода и загрязнению окружающей среды хлористыми солями.

Разработана и внедрена технология производства жидкого хлорат магниевого дефолианта, в которой предусмотрено частичное разделение основного вещества от примесей хлоридов. Жидкий ХМД, содержащий 40 -

43%  $Mg(ClO_3)_2$  и не более 11% примесей хлоридов магния и натрия, производится на Ферганском ПО «Азот» по технологии французской фирмы Кребс, конверсией при 90°C бишофита с хлоратом натрия в водной среде [27].

Основным сырьевым источником получения роданидов натрия и аммония является сера и цианистоводородные газы коксохимического производства. Очистка коксового газа от серы и цианистого водорода осуществляется полисульфидными и карбонатными растворами аммония и натрия. При этом протекает ряд промежуточных реакций с образованием сульфидов, цианидов и тиосульфатов натрия и аммония. Взаимодействие цианидов натрия и аммония с сероводородом и тиосульфатами приводит к образованию в качестве конечного продукта роданидов натрия и аммония.

Таким образом, производство наиболее распространенных неорганических дефолиантов достаточно освоены промышленностью. Однако существующий ассортимент их не удовлетворяет современным требованиям сельского хозяйства. Главный недостаток хлоратсодержащих и роданистых дефолиантов в том, что они обладают невысокой дефолилирующей активностью и их «жесткое» действие на растения сопровождается высушиванием листьев и повреждением коробочек, снижением урожая, ухудшением качества волокна, ожогами молодых побегов. В связи с вышеуказанным очевидна актуальность исследования по снижению «жесткости» действия и повышению эффективности хлоратсодержащих и роданистых дефолиантов. Повышение дефолилирующей активности и улучшение качества действия хлоратов достигается подбором эффективных синергетических добавок к препаратам и применением смесей.

Установлено, что смеси хлоратов магния, кальция с азотными и азотно-фосфорными удобрениями являются более эффективными дефолиантами, чем отдельно взятые хлораты.

Для дефолиации важную роль играет введение другого химического соединения, где будут максимально использованы возможности каждого.

Примером такого удачного сочетания служит смесь хлората магния с бутилкаптаксом, хлорат – хлоридом кальция [11], хлоратов с циангуанидином, солями гуанидина, аминогуанидина [27], этрела и гидрела с бутилкаптаксом. При этом смесевые препараты «мягко» действовали на листья и эффективно вызывали их опадение, чем индивидуальные компоненты.

Из вышеизложенного следует, что совместное применение для дефолиации препаратов и различных азот-, сера-, фосфорсодержащих соединений усиливают действие основного препарата. При этом удается снизить нормы расхода дефолианта, положительно изменить характер их действия на растения.

Согласно современным представлениям о гормональной регуляции опадения листьев этилен является главным эндогенным активатором процесса дефолиации. Установлено, что опадение зависит от соотношения ауксина и этилена в способных к отделению растительных органов. К моменту опадения активность этилена и его содержание возрастает, а активность и количество ауксина снижается. Дефолианты значительно влияют на ауксиновый обмен в растениях в зоне образования отделительного слоя и снижают содержание индолилуксусной кислоты в черешках и стебле. Появление антиауксинового эффекта дефолиантов является условием выполнения первой фазы образования отделительного слоя [28]. На втором этапе образования отделительного слоя роль дефолиантов заключается в том, что они стимулируют образование эндогенного этилена в листьях растений, обработанных дефолиантами.

В настоящее время однозначно установлены различия в чувствительности двух фаз формирования отделительного слоя к дефолиантам. Во – первых, если у дефолиантов слабый антиауксиновый эффект, то его можно усилить путем добавления регулятора роста растений. При этом усиливается эффективность дефолиации. Во- вторых, когда дефолианты активно ингибируют действие индолилуксусной кислоты в

растениях, но слабо влияют на продуцирование эндогенного этилена, следует добавлять к нему активный этилен продуцент или стимулятор образования эндогенного этилена.

С другой стороны, при сочетании двух препаратов, один из которых характеризуется антиауксиновым эффектом, а другой способен увеличивать содержание эндогенного этилена в зоне опадения листьев, дефолирующее действие препаратов на растения увеличивается [11]. Хлораты относятся к дефолиантам со слабым антиауксиновым эффектом по сравнению со способностью ускорения образования эндогенного этилена [27]. В связи с этим для повышения эффективности и положительного изменения характера действия на растения хлоратов следует применять их совместно с регуляторами роста растений, и соединениями, содержащими в молекулах этиленовую группу –  $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$  или же серосодержащими веществами антиауксинового характера. К таким регуляторам роста растения и продуцентам этилена относятся этаноламины и их производные, в частности фосфаты моно-, ди- и триэтаноламмония. Они являются эффективными добавками к хлоратсодержащим дефолиантам, ускоряющие образование отделительного слоя в листовых черешках при дефолиации. К серосодержащим веществам антиауксинового характера можно отнести соли роданистоводородной кислоты, в том числе роданидов натрия и аммония, проявляющих дефолирующую и десикационную активность.

В связи вышесказанным синтез и разработка дефолиантов на основе хлоратов магния, кальция, натрия и нитрат гуанидин является весьма актуальной и важной задачей.

### **1.3. Физико-химические системы, состоящие из хлоратов и нитрат гуанидиновых солей**

Необходимо отметить, что для физико-химического обоснования процесса получения эффективных дефолиантов на основе хлоратов натрия, магния и кальция нитрат гуанидинов прежде всего необходимы знания по растворимости и взаимодействию компонентов в сложных взаимных водных

системах, включающих указанные выше соединения в широком температурном и концентрационном интервале.

Институтом удобрений АН Руз разработана перспективная технология получения нитрата гуанидина из карбамида и нитрата аммония, согласно которой синтез осуществляется в присутствии избытка карбамида. При этом образуется продукт, содержащий в среднем 37,1 % карбамида и 62,9 % нитрата гуанидина. В связи с этим для физико-химического обоснования процесса получения и разработки дефолиантов с добавкой нитрата гуанидина нами рассмотрено поведение хлорат-хлоридов натрия, кальция, магния с карбамидом содержащим нитрат гуанидином в соответствующих водных системах в широком температурном и концентрационном интервале.

Это обуславливает возможность рекомендации их в качестве жидких дефолиантов, содержащих этиленпродуцирующий компонент.

Для выяснения поведения компонентов и обоснования процесса получения дефолиантов изучена растворимость в системе  $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  от температуры полного замерзания ( $-35,1^\circ\text{C}$ ) до  $110^\circ\text{C}$  [108].

Выяснено, что при введении фосфата этаноламмония в раствор и расплав трикарбамидохлората натрия температура кристаллизации равновесного раствора и расплава компонентов снижается. Это указывает на возможность получения дефолиантов путем совместного растворения или плавления исходных компонентов.

Система хлорат магния – 2-хлорэтилфосфонат моноэтанолламмония – вода исследована при температурах от  $-55,9$  до  $30^\circ\text{C}$  [109]. Фазовая диаграмма состояния этой системы характеризуется наличием полей кристаллизации льда, хлоратов магния (шестнадцати-, двенадцати- и шести водного) и 2-хлорэтилфосфонат моноэтанолламмония. Установлено, что при введении 2-хлорэтилфосфонат моноэтанолламмония в раствор хлората магния температура кристаллизации вновь образующегося раствора снижается. Это

указывает на возможность получения жидкого дефолианта на основе исходных компонентов с низкой температурой кристаллизации.

Для обоснования процесса получения и разработки физико-химических и технологических основ получения эффективных дефолиантов, а также установления границ полей кристаллизации компонентов, их характера взаимодействия, необходимы данные по растворимости при различных концентрациях исходных соединений в широком интервале температур. Исследование этих вопросов имеет как теоретический, так и практический интерес и позволяет выяснить характер химического взаимодействия компонентов, установить оптимальные технологические параметры процесса получения, применения и условия хранения дефолиантов на базе указанных выше соединений.

В связи с вышеизложенным, в работе приводятся результаты исследования по повышению эффективности хлоратов натрия, магния, кальция и получения новых дефолиантов хлопчатника систематическими физико-химическими и технологическими исследованиями.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ И ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

#### 2.1. Объекты исследования

При выполнении исследований использовали хлорат натрия квалификации «ч», очищенный перекристаллизацией из водных растворов, а также карбамид марки «х.ч».

Для исследования использовали перекристаллизованный шестиводный хлорат магния получали взаимодействием  $MgSO_4$  с хлоратом кальция, взятых в мольном соотношении 1:1 в водной среде. В результате обменной реакции получен раствор  $Mg(ClO_3)_2$ , содержащий в осадке малорастворимый сульфат кальция. После отделения раствора от твердой фазы и удаления воды под вакуумом при температуре 70-80<sup>0</sup>С, образуется концентрированный раствор, из которого при охлаждении выделяются прозрачные игольчатые кристаллы  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Хлорат кальция получали взаимодействием плавленного хлористого кальция с хлоратом натрия при мольном соотношении 1:2 в ацетоновой среде. После отделения пульпы от твердой фазы и отгонки ацетона под вакуумом при 35-40<sup>0</sup>С образуется густая масса, состоящая преимущественно из хлората кальция, из которой путем перекристаллизации из водной среды получали двухводный хлорат кальция.

Хлорат натрия представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, без запаха. Молекулярная масса 106,5, плотность 2,49 г/см<sup>3</sup>. Температура плавления 248<sup>0</sup>С. Хлорат натрия хорошо растворим в воде. При температурах 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100<sup>0</sup>С растворимость хлората натрия в воде составляет соответственно 47,4; 50,2; 53,1; 55,8; 60,8; 63,1; 65,4; 67,6 и 69,7%.

Плотность насыщенных водных растворов хлората натрия при температурах 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 и 100<sup>0</sup>С составляет 1,409; 1,430; 1,451; 1,472; 1,493; 1,514; 1,536; 1,559; 1,581 и 1,609 г/см<sup>3</sup>.

Хлорат натрия имеет низкую токсичность. ЛД<sub>50</sub> его для разных видов животных 3600-6500 мг/кг.

Хлорат натрия сильный окислитель, с органическими веществами способен образовывать легко воспламеняющиеся смеси.

Карбамид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, не имеющее запаха. В промышленности выпускается в виде гранул. Молекулярная масса 60,0. Плотность кристаллов карбамида при 20<sup>0</sup>С равна 1,335 г/см<sup>3</sup>. Объемный вес свободно насыщенных кристаллов составляет 0,63-0,71 кг/дм<sup>3</sup>. Температура плавления при атмосферном давлении 132,5-132,6<sup>0</sup>С. Карбамид хорошо растворяется в воде, с повышением температуры растворимость его увеличивается и при температуре плавления становится практически неограниченной.

## **2.2. Методы химического и физико-химического анализа**

Изучение фазовых равновесий в физико-химических системах проводили визуально-политермическим методом растворимости [125].

Сущность визуально - политермического метода заключается в визуальном наблюдении за температурой появления первых кристаллов при равномерном охлаждении или исчезновении последних кристаллов при медленном нагревании и непрерывном перемешивании растворов. Прибором для определения растворимости служит пробирка, закрытая пробкой, через которую проходит платиновая или стеклянная мешалка, а также термометр с ценой деления 0,1<sup>0</sup>С. Для равномерного охлаждения пробирку помещают в наружную пробирку – муфту, находящуюся в охлаждающей смеси. Нагрев также осуществляется через муфту. Охлаждение проводится в Дьюаровских сосудах жидким азотом или сухим льдом. Измерение кинематической вязкости проводили с помощью вискозиметра типа ВПЖ с диаметром капилляра 1,47 мм. Точность результатов  $\pm 0,0001 \cdot 10^{-1} \text{ м}^2/\text{сек}$ .

Удельную массу образцов исследуемых соединений и растворов определяли при 20<sup>0</sup>С пикнометрическим методом [126]. Использовали капиллярный пикнометр с объемом 5см<sup>3</sup>. Для определения объема пикнометр

заполняли бидистиллированной водой, термостатировали при 25<sup>0</sup>С и взвешивали. Зная вес сухого пикнометра, плотность воды при 25<sup>0</sup>С и вес заполненного водой пикнометра вычисляли его объем. Взвешивание проводили с точностью ± 0,00005 мг. Результаты представлены с точностью ±0,1кг/м<sup>3</sup>. Измерение рН растворов исходных компонентов и образцов полученных дефолиантов проводили согласно методике [127] на рН-метре 121-В.

Идентификацию твердых фаз проводили химическими и различными методами физико-химического анализа. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 при отфильтрованном медном излучении при напряжении 40 кв., силе тока 20 мА, скорости движения диска счетчика – 2 град/мин [128, 129]. Значения межплоскостных расстояний находили по справочнику согласно углу отражения [130,131], а интенсивность дифракционных линий оценивали по стабильной шкале.

ИК-спектроскопический анализ проводили для выяснения характера взаимодействия между составляющими компонентами соединений. ИК-спектры поглощения исходных компонентов и исследуемого соединения регистрировали на спектрофотометре UR-20 в области частот 4000-400 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили прессованием с KBr [132-133].

Термический анализ исследуемого соединения проводили на дериватографе системы Паулик-Эрдей при скорости нагрева 10-12 град/мин., навеска вещества 150-200 мг, чувствительность гальванометров ДТА-1/10, ДТГ-1/15, ТГ-200, в интервале температур 20-600<sup>0</sup>С [134, 135].

При количественном химическом анализе были применены следующие общеизвестные методы аналитической химии: содержание хлорат - иона определяли объемным перманганатометрическим методом [136, 137]; натрий–методом пламенной фотометрии [138]; амидный азот определяли спектрофотометрическим методом [139].

### ГЛАВА 3

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ КАРБАМИД, НИТРАТ ГУАНИДИНА, ХЛОРАТОВ НАТРИЯ, КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

### 3.1. Растворимость бинарных водных системах, состоящих из хлоратов натрия, магния и солей нитрата гуанидина.

Растворимость хлората натрия в воде изучена рядом авторов. Согласно этим данным кривые растворимости хлората и хлората натрия в воде характеризуется наличием двух ветвей, отвечающих кристаллизации льда и хлората натрия.

Растворимость хлората натрия в воде нами изучена при температурах от полного замерзания растворов до 50<sup>0</sup>С (рисунок 3.1). Определен состав и температура кристаллизации 11 фигуративных точек системы. Установлен качественный и количественный состав жидкой фазы и соответствующие им равновесные данные построена политермическая диаграмма растворимости бинарной системы NaClO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O. Из приведенных данных видно, что хлорат натрия хорошо растворим в воде. Ветвь кристаллизации его очень широкая и простирается от 41,9% до 100% - ной концентрации NaClO<sub>3</sub>.

Таблица 3.1.

**Данные по растворимости системы хлорат натрия - вода.**

Состав жидкой фазы, %		Температура крист. °С	Твердая фаза
NaClO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		
9,7	90,3	- 4,0	Лед
19,8	80,2	- 8,1	Лед
30,1	69,9	- 13,0	Лед
41,9	58,1	- 18,5	Лед + NaClO <sub>3</sub>
43,0	57,0	- 9,3	NaClO <sub>3</sub>
45,0	55,0	2,0	NaClO <sub>3</sub>
47,3	52,7	12,5	NaClO <sub>3</sub>
48,2	51,8	22,4	NaClO <sub>3</sub>
50,1	49,9	33,5	NaClO <sub>3</sub>
52,4	47,6	41,0	NaClO <sub>3</sub>
56,0	44,0	50,0	NaClO <sub>3</sub>

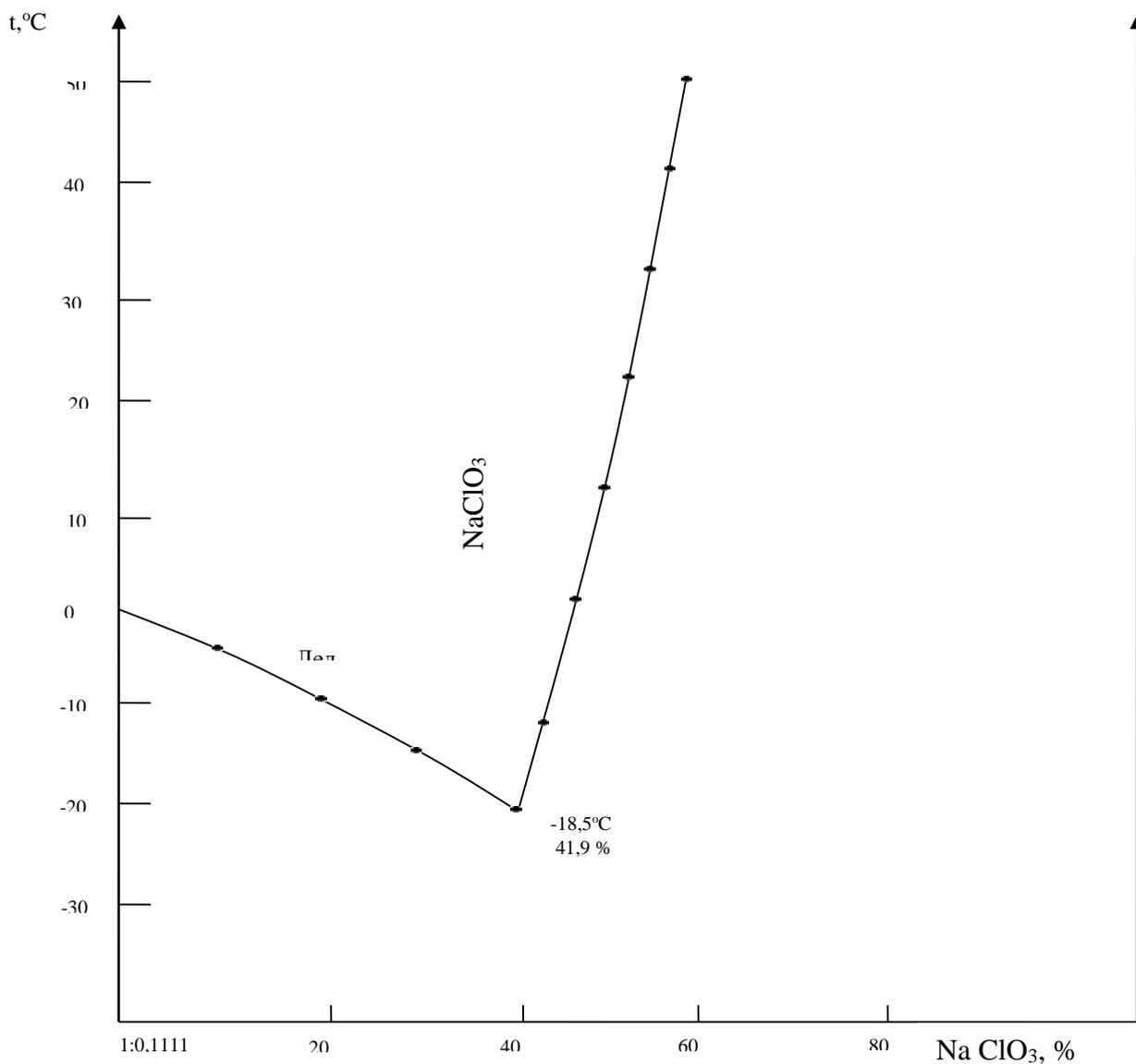


Рис.3.1 Диаграмма растворимости системы хлорат натрия - вода

Растворимость нитрата гуанидина нами изучена впервые от полного замерзания растворов до  $50^\circ\text{C}$ . Определены состав и температура кристаллизации 21 фигуративных точек системы. Установлены качественной и количественный состав жидкой фазы и соответствующие им равновесные твердые фазы. На основе полученных данных построена политермическая диаграмма растворимости двойной системы нитрата гуанидина - вода (рисунок 3.2).

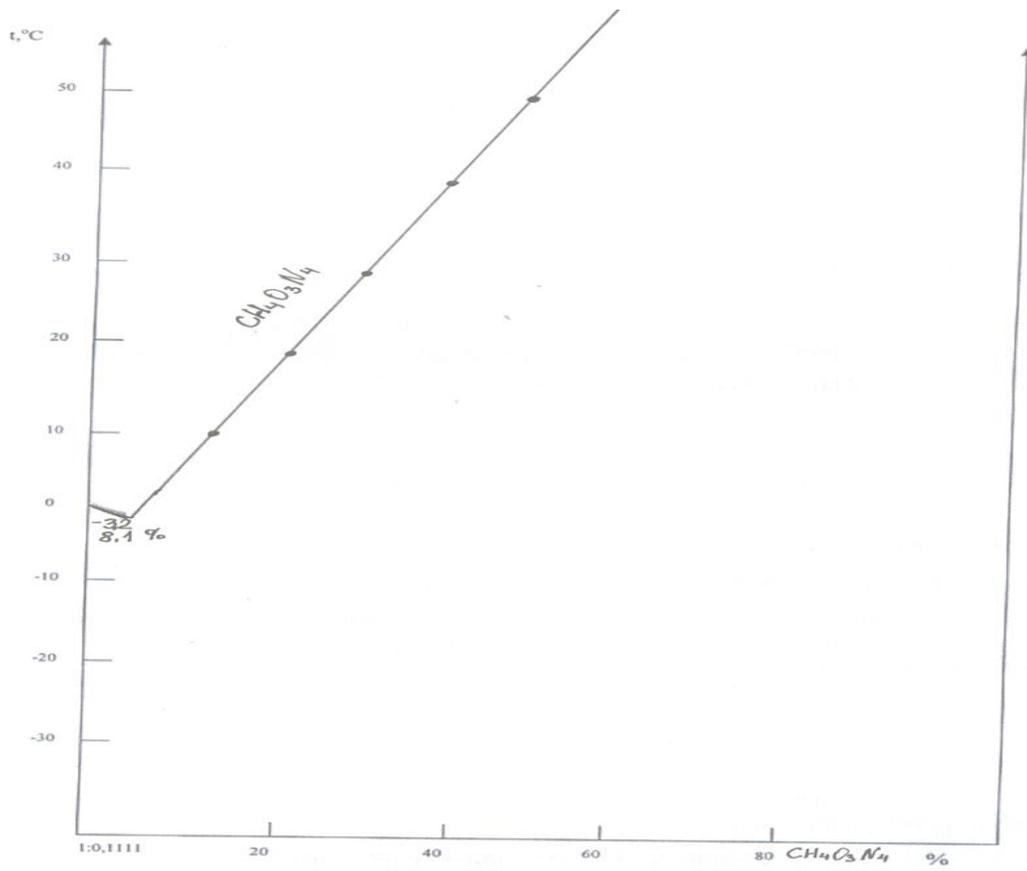


Рис.3.2. Диаграмма растворимости системы нитрата гуанидина - вода

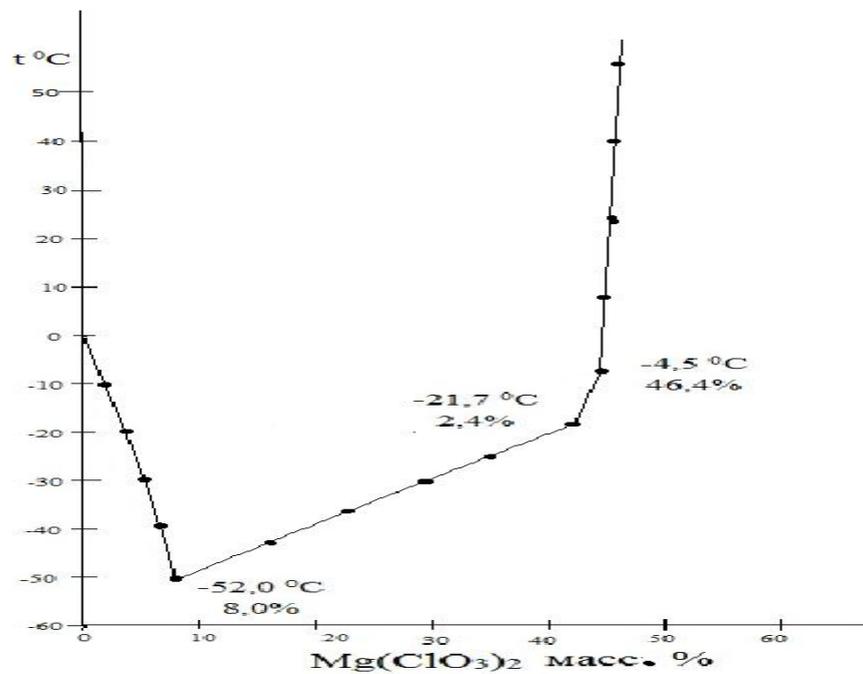


Рис.3.3. Диаграмма растворимости системы хлорат магния - вода

Изучение бинарной системы (рисунок 3.3.) хлорат магния – вода в интервале от  $-52^{\circ}\text{C}$  до  $60^{\circ}\text{C}$  показало образование льда, а кристаллизация раствора резко ограничивалась при наличии 16, 12 и 6 водного молекул хлората магния.

### **3.2. Политерма растворимости систем хлорат магния [37,1 % карбамид + 62,9 % нитрат гуанидина] – вода**

Для выяснения поведения хлората магния, карбамида и нитрата гуанидина при их совместном присутствии в водном растворе, а также с целью обоснования процесса получения эффективного дефолианта на их основе изучена растворимость в системе  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$  – [37,1 %  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  + 62,9%  $\text{CH}_6\text{N}_4\text{O}_3$ ]- $\text{H}_2\text{O}$  в широком интервале температур.

На диаграмме растворимости бинарной системы хлорат магния - вода, являющейся составной частью исследуемой системы, выявлены линии ликвидуса льда, шестнадцати, двенадцати и шестиводного хлората магния. Криогидратная точка системы соответствует 36,9 % хлората магния, 63,1 % воды при  $52,0^{\circ}\text{C}$ . Полученные данные хорошо согласуются с литературными.

На политермической диаграмме растворимости системы [37,1 % карбамид + 62,9 % нитрат гуанидин] – вода в интервале температур –  $3,2 + 50^{\circ}\text{C}$  нами установлены ветви кристаллизации льда и нитрат гуанидина, пересекающиеся в эвтектической точке, лежащей в пределах 8,2 % [37,1 % карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] при  $-3,2^{\circ}\text{C}$ .

Система хлорат магния – [37,1 % карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] – вода изучена от  $-54,0$  до  $50^{\circ}\text{C}$  с помощью семи внутренних разрезов. Из них I-IV проведены со стороны [37, 1 % карбамида + 62,9 нитрата гуанидина] – вода к полюсу  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а I-VII – от стороны хлората магния – вода к вершине суммы безводных карбамида и нитрата гуанидина. На основании политерм боковых систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы хлорат

магния – 37,1 % карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина – вода, на которой разграничены поля кристаллизации льда, шестнадцати-, двенадцати- и шестиводного хлората магния, нитрата гуанидина и соединения состава  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ . Указанные поля сходятся в четырех тройных инвариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз. Для этих точек определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации.

На политермической диаграмме через каждые  $10^\circ C$  нанесены изотермы растворимости. Построены проекция политермических кривых растворимости на боковые водные стороны системы.

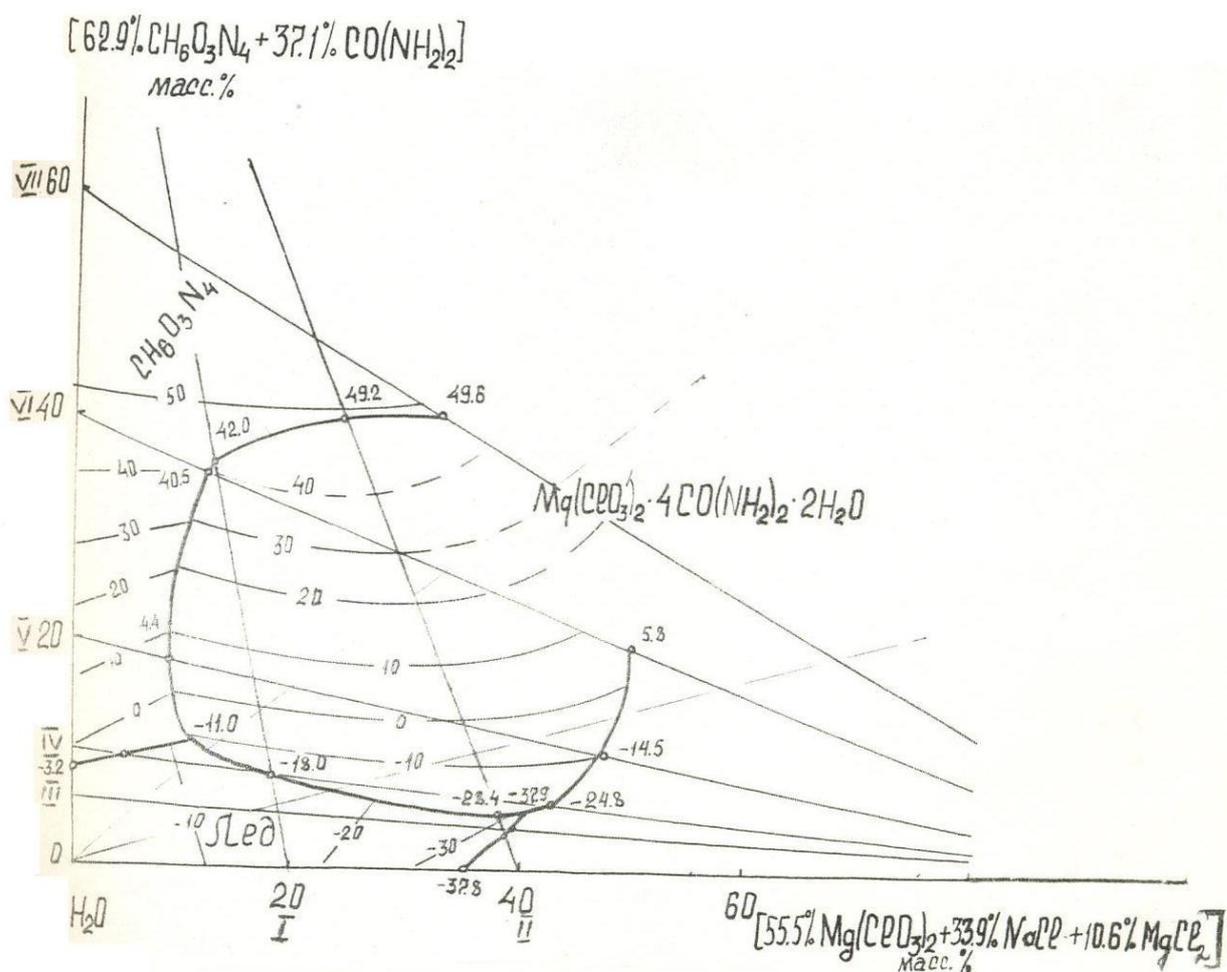


Рис. 3.4 Диаграмма растворимости системы хлорат магния- [37,1% карбамида + 62,9% нитрата гуанидина] - вода

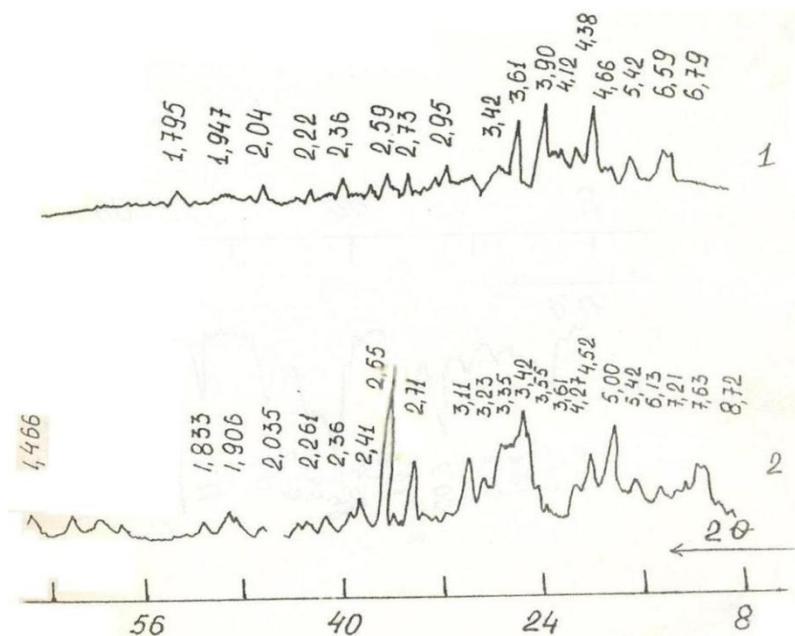
Согласно полученным данным в изученной системе происходит образование соединения  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$  в результате взаимодействия исходных компонентов,

Таблица 3.2

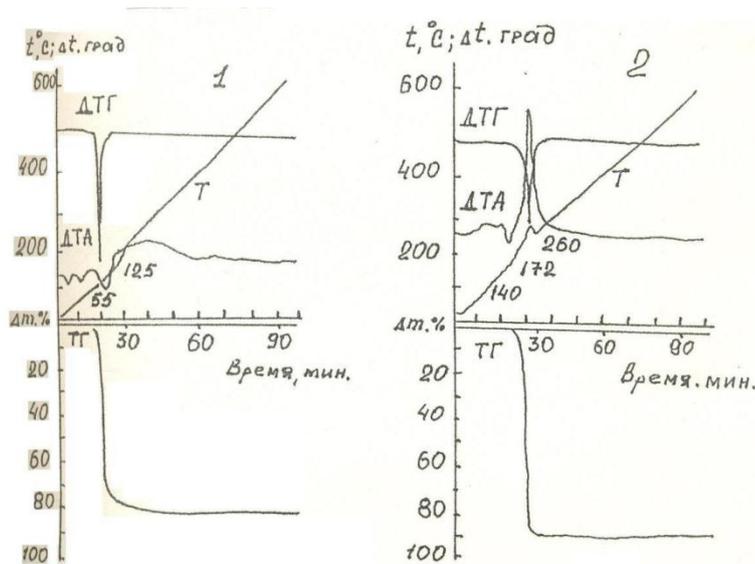
Двойные и тройные точки системы хлорат магния - [37,1% карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина]-вода

Состав жидкой фазы%			Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
Хлорат магния	37,1% Карбамида + 62,9% нитрата гуанидина	Вода		
1	2	3	4	5
-	8,2	91,8	-3,2	Лед+37,1% $CO(NH_2)_2$ + 62,9% $CH_6N_4O_3$ /
8,2	8,4	83,4	-13,2	То же
8,8	19,6	71,6	-23,8	Лед+37,1% $CO(NH_2)_2$ + 62,9% $CH_6N_4O_3$ / $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$
14,0	15,8	70,2	-8,0	Лед+37,1% $CO(NH_2)_2$ + 62,9% $CH_6N_4O_3$ / $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$
27,0	13,0	60,0	13,5	То же
38,6	15,6	42,8	35,1	То же
43,8	17,4	38,8	44,2	То же
27,2	6,4	66,4	-32,8	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$
6,0	4,4	89,6	-54,0	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 16H_2O$ + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$
6,8	3,0	90,2	-53,1	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 16H_2O$
8,0	-	92,0	-52,0	То же
36,0	5,0	59,0	-44,0	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 16H_2O$
36,8	6,0	57,2	-23,2	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 12H_2O$
39,8	2,4	56,8	-22,8	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 12H_2O$
42,4	-	57,6	-21,7	То же
37,5	7,6	54,9	-11,6	Лед + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$
44,0	2,0	54,0	-8,5	Лед + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$
46,4	-	53,6	-7,5	То же
38,4	8,0	53,6	2,3	Лед + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$
39,6	13,0	47,4	21,0	То же
40,8	21,0	38,2	35,6	То же



Рис.3.5. Рентгенограмма  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Таким образом, характерным термоэффектом кривых нагревания карбамидного комплекса хлората магния являются эффекты плавления соединений в собственной кристаллизационной воде, удаление кристаллизационной воды и разложения соединения и продуктов его распада.

Рис.3.6. Дериватограммы  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1)

ИК-спектроскопия является одним из методов, применяемых для качественного определения структуры и идентификации новых соединений. В связи с этим для выяснения типов химической связи, места и способа координации молекул в выделенном соединении изучены ИК спектры  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и его составляющих компонентов.

Пирамидальный ион  $\text{ClO}_3^-$  имеет четыре фундаментальных колебания, активных как в ИК-спектре, так и в спектре КР. Симметричные валентные  $\nu_3$  колебания хлорат иона на ИК-спектре хлората магния обнаружены нами в области частот  $952 \text{ см}^{-1}$ , а антисимметричные валентные  $\nu_{\text{as}}$  колебания его в области  $1005 \text{ см}^{-1}$ .

Деформационным колебаниям хлората магния соответствуют частоты  $655$  и  $495 \text{ см}^{-1}$ .

Колебательные спектры свободного карбамида и его замещенных производных хорошо изучены и представлены в работах.

Равновесная конфигурация молекулы карбамида относится к точечной группе симметрии  $C_{2v}$  с плоским расположением атомов. Число возможных колебаний восьми атомной молекулы карбамида равно 18. Правилами отбора в ИК-спектре разрешены 16 колебаний с симметрией  $A_1$   $A_1$   $A_2$ .

На ИК-спектре карбамида в области частот валентных колебаний связей N-H наблюдается несколько полос поглощения. Высокочастотная компонента  $3460\text{-}3470 \text{ см}^{-1}$  отнесена к валентным антисимметричным колебаниям связей N-H, а частоты с молекулами  $3360 \text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными симметричными колебаниями этих связей. В области карбонильного поглощения интенсивная полоса  $1690\text{-}1675 \text{ см}^{-1}$  относится к  $\nu$  CO – группы. Полоса поглощения  $\nu$  (CN) и  $\delta(\text{NH}_2)$  соответственно наблюдается при  $1015\text{-}1000$ ,  $1075$  и  $1635\text{-}1625 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_{\text{as}}(\text{CN})$  – в области  $1485\text{-}1470 \text{ см}^{-1}$ .

На ИК-спектре карбамидного комплекса хлората магния наблюдается смещение частот валентных колебаний C=O группы в длинноволновую область на  $15 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектром тетрагонального карбамида.

Положение частот  $\nu$  (CN)  $\nu$  (NH) изменяется незначительно. Такое изменение колебательных частот молекулы исследуемого соединения свидетельствует о наличии координации ионов магния через кислород C=O группы карбамида. Полоса поглощения  $\nu_{as}(\text{NCN})$  синглета, имеет малую ширину. Это указывает на эквивалентность всей молекулы карбамида, входящего в состав рассматриваемого комплекса.

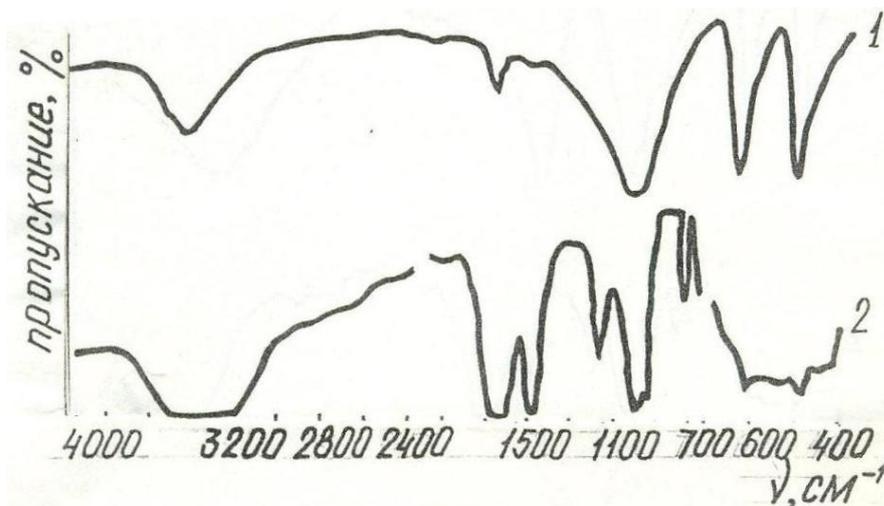


Рис. 3.7 ИК спектры:  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1)  $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2)

$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представляет собой белое кристаллическое вещество, инконгруэнтно растворимое в воде. Соединение хорошо растворимо в воде 76,1% 20°C, удельная масса 1,970 г/см<sup>3</sup>.

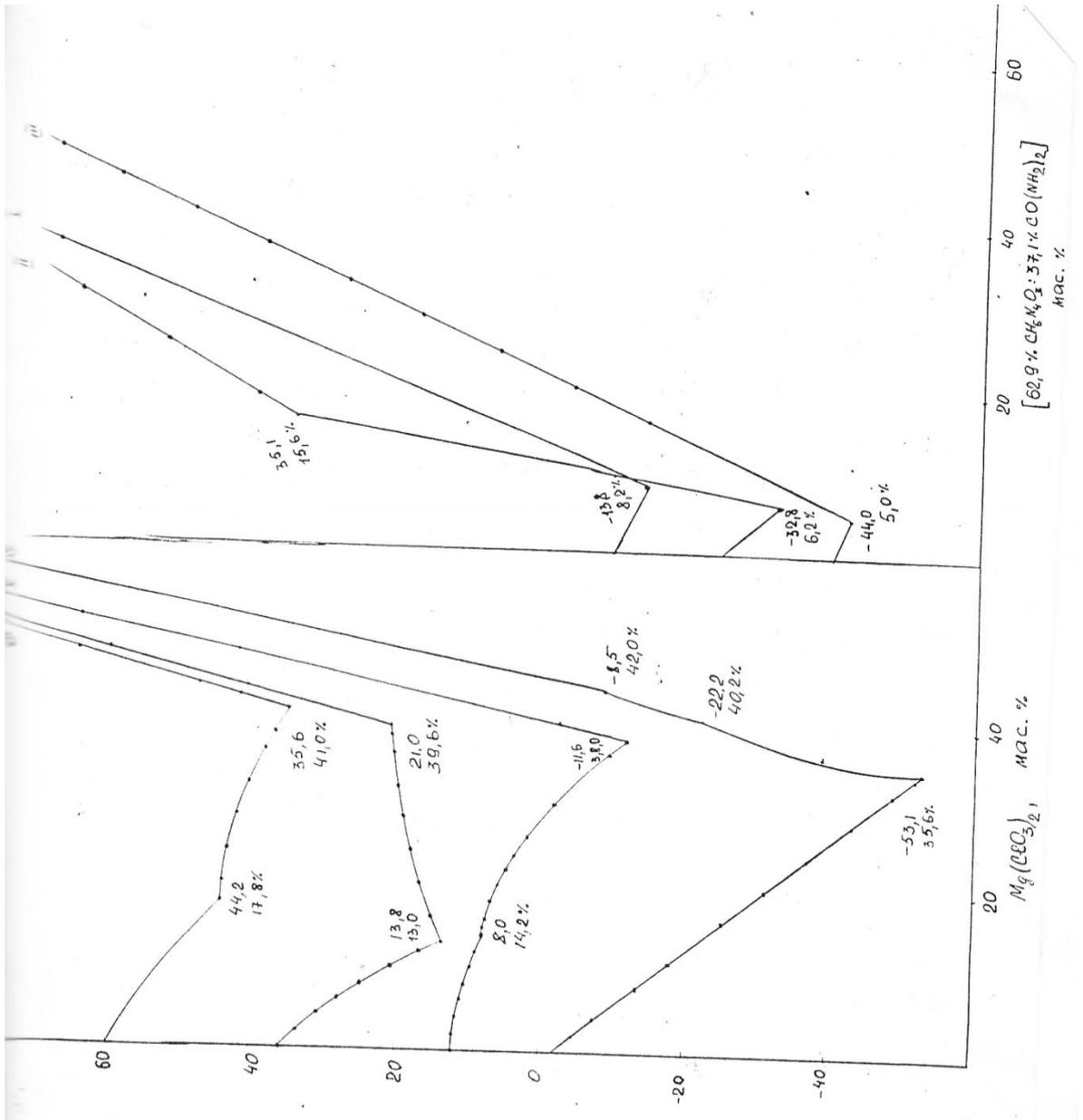


Рис. 3.8. Политермические разрезы системы хлорат магния -[37,1% Карбамида +62,9 % нитрата гуанидина]-вода



### 3.3. Растворимость в системе хлорат кальция -[37,1 % карбамид +62,9 нитрат гуанидина] – вода

С целью характеристики взаимодействия компонентов в водной среде изучена растворимость в системе хлората кальция – [37,1% карбамид +62,9% гуанидина нитрата] – вода в широком интервале температур.

Диаграмма растворимости бинарной системы хлорат кальция вода, входящих в состав этой системы, характеризуется наличием линии ликвидуса льда, шести-, четырех-, двух- и безводного хлората кальция. Эвтектическая точка системы соответствует 46,1%  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  и 53,95  $\text{H}_2\text{O}$  при 40,3°C, что соответствует литературным данным.

Для системы  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ - 37,1%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  +[62,9%  $\text{NH}_2\text{CNHNH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ ] - $\text{H}_2\text{O}$  изучено девять внутренних разрезов. Построена политермическая диаграмма растворимости соединения от температуры полного замерзания – 52,8°C до 50°C, где установлено наличие полей кристаллизации льда, хлората кальция шести-, четырех-, двух- и безводного, нитрата гуанидина и соединения  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Поля сходятся в четырех тройных узловых точках. Характеристика этих точек дана в табл. 3.3. методом интерполяции разрезов на диаграмме состояния через каждые 10°C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции политермических кривых растворимости на боковые водные стороны системы.

Наибольшие объем на диаграмме растворимости принадлежит полю кристаллизации нитрат гуанидина, что указывает на малую растворимость его относительно других компонентов системы. Наименьшую часть диаграммы занимает поле кристаллизации хлората кальция. Это свидетельствует о хорошей растворимости его в данной системе.

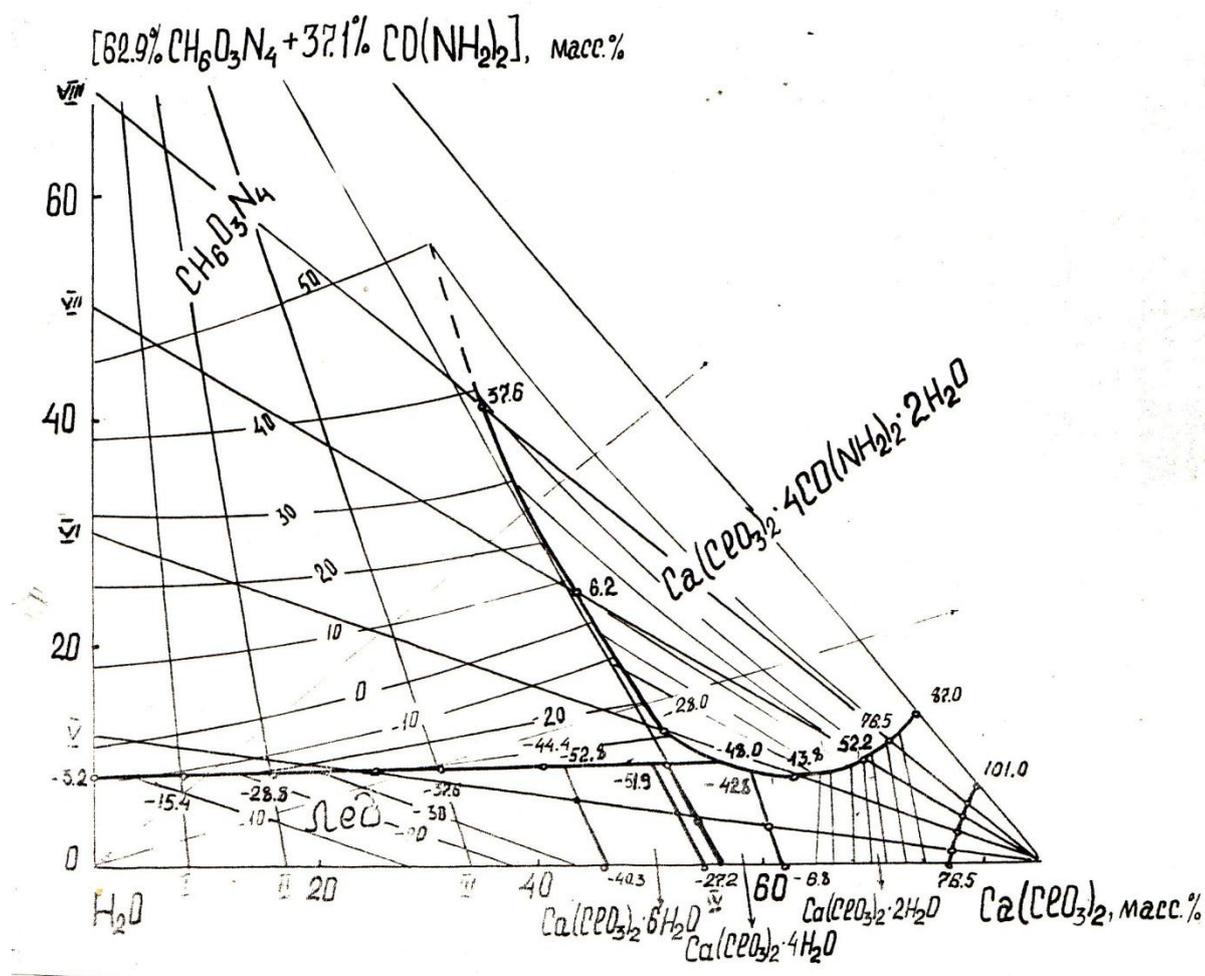


Рис. 3.10 Диаграмма растворимости системы хлорат кальция-[37,1% карбамида + 62,9% нитрата гуанидина]-вода.

В изученной системе происходит образование соединения состава  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Последний кристаллизуется, в основном, в области системы более богатой хлоратом кальция, при которой происходит образование данного соединения. Минимальная концентрация хлората кальция составляет 30 %, а сумма карбамида и нитрата гуанидина – 8,0%. Идентификация и характеристика свойств соединения  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  проводилась химическим и физико-химическими методами анализа.

Химический анализ фазы, выделенной из предполагаемой области кристаллизации  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  показал следующее: найдено; масс.%  $\text{Ca}^{2+}$  -8,27;  $\text{ClO}_3^-$  -34,59  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  - 49,63 ,  $\text{H}_2\text{O}$  - 7,51. Для

$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вычислено, масс. %:  $\text{Ca}^{2+}$  - 8,28;  $\text{ClO}_3$  - 34,57;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  - 49,69;  $\text{H}_2\text{O}$  - 7,45.

Двойные и тройные точки системы хлорат кальция - [37,1% карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] - вода

Таблица 3.2

Состав жидкой фазы %			Температура кристаллизации · °C	Твердая фаза
Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		
1	2	3	4	5
-	8,2	91,8	-3,2	Лед+/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> /
8,0	8,4	83,6	-15,4	Лед+/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> /
3. 16,0	8,6	75,4	-26,8	Лед+/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> /
4. 25,0	8,6	66,2	-37,6	Лед+/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> /
5. 31,0	9,0	60,0	-44,4	Лед+/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> /
6. 40,0	9,2	50,8	-51,6	Лед+/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> /
7. 42,4	9,0	48,6	-52,8	Лед+/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> + Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
8. 43,6	6,0	50,4	-46,8	Лед+/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> + Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
9. 46,0	-	54	-40,3	Лед + + Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
10. 50,0	9,2	40,8	-51,9	/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> /+ Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
11. 51,4	9,0	39,6	-51,2	/37,1% CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + 62,9% CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> /+ Ca(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O

Сравнение дифрактограмм и соответствующие им значения межплоскостных расстояний  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и его составляющих компонентов показывают, что выделенное соединение индивидуально с присущим ему строением кристаллической решетки.

По данным термогравиметрического анализа  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  конгруэнтно плавится при  $155^\circ\text{C}$  рис.3.7. До и в процессе плавления его удаления кристаллизационной воды не наблюдается, что свидетельствует о нахождении ее во внутренней сфере рассматриваемого комплекса. В связи с этим на дериватограмме до плавления соединения не наблюдаются температурные эффекты, соответствующие удалению воды; удалению кристаллизационной воды с одновременным разложением комплекса соответствует экзотермический эффект с максимумом при  $285^\circ\text{C}$ .

По данным ИК-спектроскопических исследований рис.3.8. табл.3.3., спектры карбамида и хлората кальция содержит все присущие им полосы валентных и деформационных колебаний и согласуется с литературными данными.

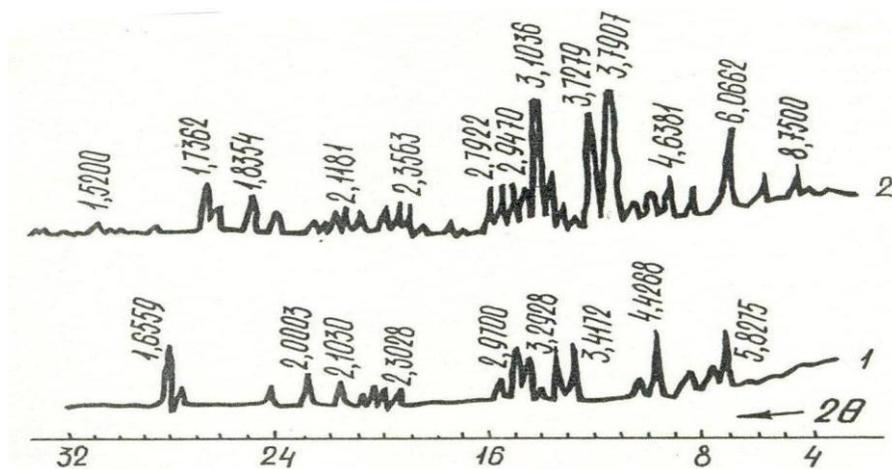


Рис.3.11 Рентгенограммы:  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) ;  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2)

На ИК спектре  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наблюдается изменение частот валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  группы в сторону понижения на  $25 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектром тетрагонального карбамида. Положение частот  $\nu_{\text{CN}}$  и  $\nu_{\text{NH}_2}$  изменяется незначительно. Такое изменение колебательных частот молекулы соединения свидетельствует о наличии координация кальция через кислород  $\text{C}=\text{O}$  группы карбамида. Полоса  $\nu_{\text{asCN}}$  синглета, имеет малую

ширину, что указывает на эквивалентность всей молекулы карбамида, входящей в состав  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Кроме того, в спектре полученного соединения положения полосы поглощения деформационных колебаний кристаллизационной воды нами обнаружены при  $1590 \text{ см}^{-1}$ , а его валентные колебания, по-видимому, совмещаются с полосами  $\nu_s\text{NH}_2$  и  $\nu_{as}\text{NH}_2$  группы и наблюдаются соответственно при  $3310\text{--}3390 \text{ см}^{-1}$ .

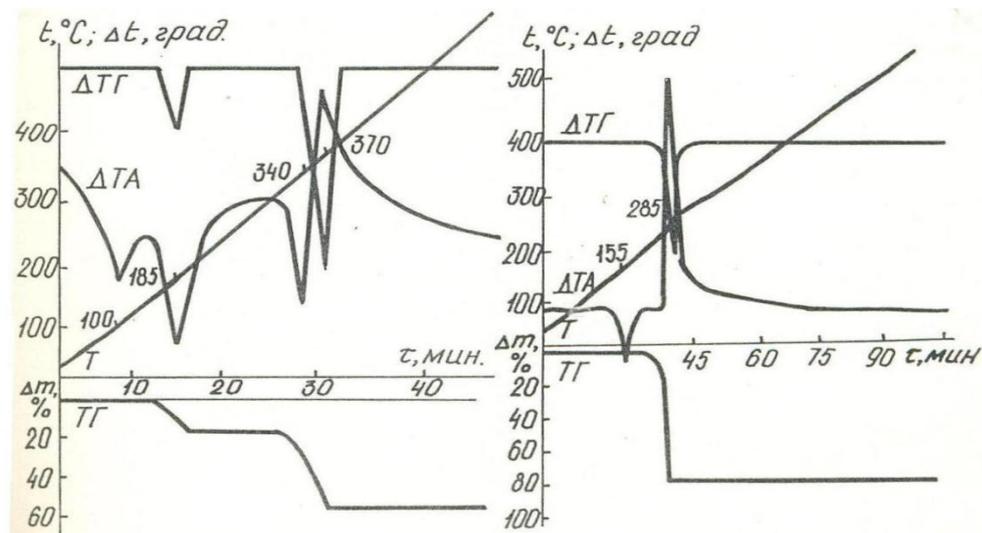


Рис.3.12 Дериватограммы:  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1);  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2)

Соединение  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Конгрэнтно растворяется в воде. Растворимость его в воде при  $20^\circ\text{C}$  составляет 61,6%. Удельная масса равна.  $2,027 \text{ г/см}^3$ .

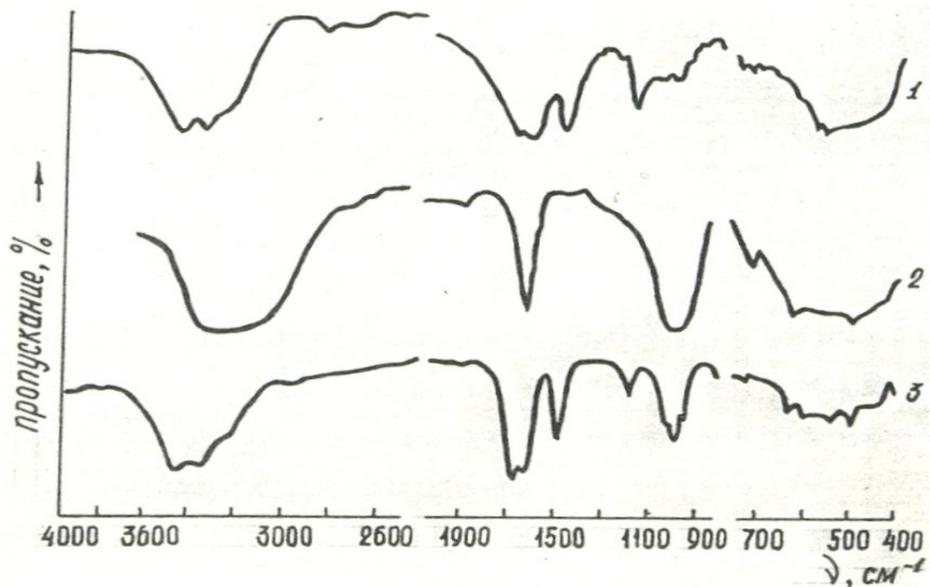


Рис. 3.13 ИК спектры:  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1) ;  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2)

#### 3.4. Политерма системы хлорат натрия – [37,1% карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] – вода.

С целью характеристики взаимной растворимости компонентов изучена растворимость в системе хлорат натрия – 37,1% карбамида + 62,9% нитрата гуанидина – вода в широком интервале температур. В бинарной системе хлорат натрия - вода, являющейся составной частью исследуемой системы, выявлены линия ликвидуса льда, хлората натрия.

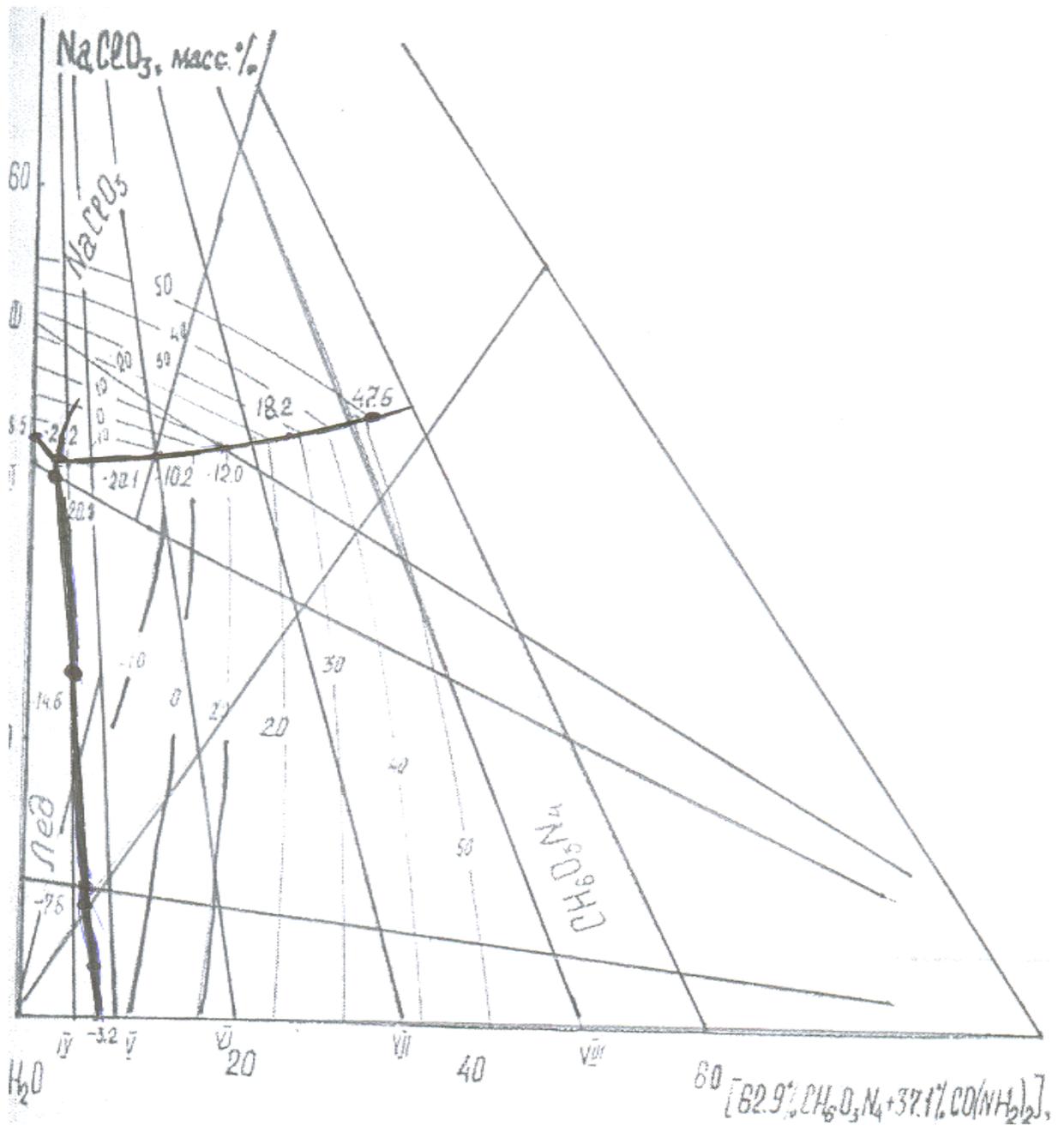


Рис. 3.14 Диаграмма растворимости системы хлорат натрия-[37,1% карбамида + 62,9% нитрата гуанидина]-вода

Криогидратная точка системы соответствует 41% NaClO<sub>3</sub> и 59 % H<sub>2</sub>O при -18,5°C. Полученные результаты согласуются с литературными данными.

Гетерогенные равновесия в системе хлорат натрия – 37,1% карбамида + 62,9% нитрата гуанидина – вода изучены восемью внутренними разрезами. На основе полученных результатов построена политермическая диаграмма растворимости этой системы в интервале температур от – 21,2 до 70°C,

которая состоит из трех полей кристаллизации твердых фаз: льда, хлората натрия и нитрата гуанидина рис.3.14 Эвтектическая точка системы соответствует 40,0% хлорат натрия, 2,4% 37,1% карбамида + 62,9% нитрата гуанидина и 57,6 воды при  $-21,2^{\circ}\text{C}$  .

Таблица 3.4

Двойные и тройные точки системы хлорат натрия -[37,1%карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] - вода

Состав жидкой фазы, %			Темп-ра крист., %	Твердая фаза
NaClO <sub>3</sub>	CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O		
41,9	-	58,1	-18,5	Лед + NaClO <sub>3</sub>
-	8,1	91,9	-3,2	Лед + CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
35,6	6,7	57,7	-14,6	То же
56,8	4,8	38,4	-20,1	То же
60,4	3,5	36,1	-22,0	Лед + NaClO <sub>3</sub> + CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
62,8	7,4	36,8	-20,1	NaClO <sub>3</sub> + CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
64,3	14,2	21,5	-10,2	То же
65,8	20,3	13,9	12,0	То же
66,4	22,4	11,2	18,2	То же
67,4	23,8	8,8	47,6	То же

Как видно из приведенных данных, в изученном температурном и концентрационном интервале в системе не происходит образования ни новых химических соединений, ни твердых растворов на основе исходных компонентов. Интервал температуры –  $21,2 + 47,6^{\circ}\text{C}$  отвечает из равновесного раствора. Анализ политермической диаграммы растворимости показывает высаливающее действие на хлорат натрия, которое возрастает по мере увеличения температуры. В то время как хлорат натрия, наоборот, до  $20^{\circ}\text{C}$  незначительно повышает растворимость нитрата гуанидина, а выше этой температуры понижает.

Таким образом, в данной главе рассмотрено поведение карбамида и нитрата гуанидина с хлорат - хлоридом натрия и магния в соответствующих водных системах. Выяснено, что карбамид и нитрат гуанидина химически совместимы с исследуемыми хлоратами, что дает возможность совместного использования их в качестве дефолианта. В изученных системах взаимодействие карбамида с хлоратами магния и кальция приводит к образованию соединений аналогичного состава  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2) \cdot 2H_2O$  для которых установлены температурные и концентрационные пределы существования в соответствующих водных системах.

Соединения выделены в кристаллическом состоянии из предполагаемых областей их кристаллизации, определен химический состав, охарактеризованы физико-химические свойства – растворимость в воде; удельная масса, температура плавления, термическая устойчивость, межплоскостные расстояния и интенсивность дифракционных линий; ИК-спектры поглощения. Выяснено, что характерными термоэффектами кривых нагревания карбамидных комплексов хлоратов магния и кальция являются эффекты плавления соединения, удаление молекул кристаллизационной воды и экзотермического разложения соединения и продуктов его распада. По данным ИК- спектроскопических исследований выделенных соединений, координация ионов кальция и магния в них осуществляется через кислород C=O группы карбамида.

## 4. ПОЛУЧЕНИЕ ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТА МАГНИЯ И НИТРАТ ГУАНИДИНА

### 4.1. Дефолианты на основе хлората натрия, магния, кальция и нитрат гуанидина

Как было отмечено в разделах 3.2 - 3.4 при совместном присутствии хлоратов натрия и магния и с нитратом гуанидина в соответствующих водных системах, химическое взаимодействие между компонентами отсутствует.

В системах хлорат натрия-[37,1% карбамида + 62,9% нитрата гуанидина] - вода наблюдается высаливающее действие компонентов друг на друга, а в водных системах с включением  $Mg(ClO_3)_2 - [37,1 \% CO(NH_2)_2 + 62,9\% CH_6N_4O_3]-H_2O$  и хлорат кальция -[37,1%карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] - вода наблюдается образование новых соединений на основе исходных компонентов:  $Mg(ClO_3)_2*4CO(NH_2)*2H_2O$  и  $Ca(ClO_3)_2*4CO(NH_2)_2*2H_2O$ .

В зависимости от физико-химических свойств и количеств нитрата гуанидина в составе хлоратов натрия, магния и кальция он может усиливать дефолирующую активность хлоратсодержащих препаратов или снизить жёсткость действия и положительно изменить характер их действия на растения. С учетом вышеизложенного на основе диаграмм растворимости изученных систем с целью определения оптимальных соотношений компонентов и дозы внесения дефолиантов выбран ряд дефолирующих составов, содержащих хлорат натрия, магния, кальция и нитрат гуанидина.

При выборе соотношения компонентов дефолирующих составов на основе диаграмм растворимости систем с участием хлората натрия, кальция и нитрата гуанидина учитывали нижние и верхние пределы рекомендуемых составов мало охватывали наблюдаемые в системах высаливающего действия компонентов друг на друга.

В системе с участием хлората магния и нитрата гуанидина, дефолирующие составы выбирали в тех участках диаграмм растворимости, чтобы имело место минимальное высаливающее действие хлората магния на нитрат гуанидина.

Агрохимическими испытаниями установлено, что мягко действующей на хлопчатник дозой хлоратов натрия, кальция и магния является 2,5-3,5 кг/га по действующему веществу. При нормах расхода больше 3,5 кг/га по действующему веществу дефолирующее действие хлоратов на хлопчатнике сопровождается со значительной десикацией – высушиванием листьев и ожогами коробочек. Это нежелательное явление приводит к снижению урожая и его качества. При нормах расхода ниже 2,5 кг/га по действующему веществу, эффективность хлоратов по опадению листьев незначительна. В этой связи оптимальная и мягко действующая норма расхода хлоратов натрия, кальция и магния для дефолиации хлопчатника рекомендуемых дефолирующих составов должна быть в пределах 2,5-3,5 кг/га. Эффективной нормой расхода нитрата гуанидина в составе хлоратов натрия, магния и кальция повышающая их дефолирующую активность является 1,0-2,0 кг/га, иначе нитрат гуанидина может не давать ожидаемого положительного дефолирующего эффекта. Согласно диаграммам растворимости изученных систем нитрат гуанидина при нормах расхода ниже 1,0 кг/га практически не влияет на растворимость хлоратов натрия, магния и кальция. Однако при этом от его применения не возможно получить желаемого положительного дефолирующего эффекта при дефолиации. Повышение же его количества в составе хлоратов натрия, магния и кальция более 2,0 кг/га также не целесообразно из-за усиления в водной среде высаливающего действия компонентов.

В связи с вышеизложенным, оптимальными являются дефолианты при следующих массовых соотношениях компонентов:

Хлорат натрия, магния и кальция: нитрат гуанидин = (2,5-3,5):(1,0-2,0)  
 Нижние и верхние пределы предложенных дефолиантов на диаграммах растворимости в изученных системах указаны пунктирной линией.

Нами была изучена растворимость в воде предложенных дефолиантов. Определено, что они относятся к хорошо растворимым в воде веществам. Норма расхода и данные по растворимости полученных дефолиантов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Растворимость в воде дефолиантов на основе хлоратов натрия, магния, кальция и нитрат гуаниддина

Наименования дефолиантов	Соотношение компонентов масс.ч.	Растворимость в воде, %					
		Температура, °С					
		0	10	20	30	40	50
Хлорат натрия : нитрат гуаниддина	2,5:2,0	54,5	56,3	58,2	60,4	63,6	66,2
Хлорат натрия : нитрат гуаниддина	3,5:1,0	49,2	50,8	53,0	55,1	58,2	60,6
Хлорат магния : нитрат гуаниддина	2,5:2,0	59,0	75,4	97,9	-	-	-
Хлорат магния : нитрат гуаниддина	3,5:1,0	55,0	60,0	71,2	-	-	-
Хлорат-хлорид магния : нитрат гуаниддин	2,5:2,0	55,7	65,6	74,4	81,4	89,2	-
Хлорат - хлорид магния : нитрат гуаниддин	3,5:1,0	62,0	65,6	69,6	74,0	79,4	-
Хлорат кальция : нитрат гуаниддин	6,0:2,0	68,0	77,0	81,6	85,7	87,5	93,2
Хлорат кальция : нитрат гуаниддин	8,0:1,0	62,2	68,8	77,2	80,0	82,2	84,2

#### 4.1.1. Обоснование и изучение процесса получения дефолиантов на основе хлората магния и нитрата гуанидина

Как следует из диаграмм растворимости систем хлорат магния – нитрат гуанидина – вода исходные компоненты как в индивидуальном, так и при совместном присутствии хорошо растворимы в воде с образованием 62,0-

79,0% -ных концентрированных растворов, имеющие температуры кристаллизации ниже 20<sup>0</sup>С. Это указывает на возможность получения на основе жидкого хлората магния и нитрат гуанидина эффективных комплексно действующих жидких дефолиантов с содержанием 62,0-79,0% действующих веществ.

Жидкий хлорат магниевый дефолиант серийно производится в отечественной промышленности согласно ТШН 88.16-29-2001 в виде водного раствора, содержащего 40,0-43,0%  $Mg(ClO_3)_2$ , не более 10,0%  $MgCl_2$  и 1,0%  $NaCl$  по технологии, рекомендованной французской фирмой Кребса. Среднее содержание компонентов в получаемом продукте составляет 41,5% хлорат магния, 10,0% хлорид магния и 1,0% хлорид натрия.

Анализ диаграмм растворимости водных систем с участием хлорат магния – нитрат гуанидина – вода показывает целесообразность применения для получения жидких дефолиантов нитрат гуанидина в кристаллическом состоянии, хлората магния в виде 41,0% -ного водного раствора. При этом после растворения в 41,0%-ном растворе нитрата гуанидина при массовых соотношениях 0,29:1,0 образуются более концентрированные растворы компонентов, имеющие сравнительно невысокие температуры кристаллизации. Массовые соотношения хлорат магния : нитрата гуанидина в получаемых продуктах соответственно составляет 1,453:1,0. При этих соотношениях компонентов при нормах расхода дефолианта с включением хлората магния при нормах расхода 4,4-4,9 кг/га по действующему веществу 1 га посевов площади попадает 2,6-2,9 кг хлорат магния и 1,8-2,0 кг нитрата гуанидина.

Увеличение соотношения 41,0%-ного жидкого хлорат магния: нитрата гуанидина соответственно более, чем 1,0 : 0,29 приводит к уменьшению содержания хлорат магния и увеличению количества нитрата гуанидина в составе получаемых дефолиантов. В конечном итоге возникает необходимость увеличения гектарной нормы расхода дефолианта по действующему веществу более, чем выше указанной. С уменьшением

соотношения жидкого хлората магния: нитрата гуанидина соответственно ниже, чем 1,0 : 0,29 понижается эффективность образуемых дефолиантов из-за снижения в составе их содержания дополнительно вводимого действующего вещества - нитрата гуанидина.

При растворении нитрата гуанидина в 41,0%-ном жидком хлорат-магниевом дефолианте фигуративные точки системы на диаграмме изменяются по линии «Х» - «Г». Наблюдается резкое снижение температуры кристаллизации растворов. Состав исходного раствора «Х» с температурой кристаллизации 20,0<sup>0</sup>С находится в области насыщения системы с шестиводным кристаллогидратом хлората магния. При массовом соотношении «Х»:«Б» 1,0:0,06 и 1,0:0,11 в точках Х<sub>1</sub> и Х<sub>2</sub> образуются растворы с температурой кристаллизации 10 и 0<sup>0</sup>С. Состав этих растворов находится в области кристаллизации шестиводного хлората магния. После достижения соотношения «Х»:«Б» 1,0:0,17 в двойной точке «Х<sub>3</sub>» раствор насыщается одновременно шестиводным хлоратом магния и нитратом гуанидином. Температура кристаллизации раствора в точке «Х<sub>3</sub>» составляет -16,6<sup>0</sup>С. Последующее повышение соотношения «Х»:«Б» приводит к увеличению содержания 1,4-бутиндиола в растворе и повышению температуры кристаллизации раствора. При массовых соотношениях «Х»:«Б» 1,0:0,29 в точке «Д», отвечающей кристаллизации нитрата гуанидина раствор имеет температуру кристаллизации 2,4<sup>0</sup>С, содержит 40,69% хлорат-хлорит магния, 22,48% нитрат гуанидин и 36,83% воды (таблица 4.3).

Определены изменения плотности и кинематической вязкости растворов хлората магния с нитрата гуанидина в зависимости от соотношения компонентов.

Таблица 4.3.

Изменение состава и температуры кристаллизации насыщенных растворов хлората магния и нитрата гуанидина в зависимости от соотношения «X»:«Б»

Точки состава на рис. 3.14	Состав раствора, %					Темп-ракрис т., °С	Соотношения X:Б
	$\sum$ Mg(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + +MgCl <sub>2</sub>	Mg(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	Нитрат гуанидин	H <sub>2</sub> O		
X	52,50	41,50	11,00	-	47,50	20,0	-
X <sub>1</sub>	49,53	39,13	10,40	5,66	44,81	10,0	1,0:0,06
X <sub>2</sub>	46,30	36,58	9,72	9,91	42,79	0,0	1,0:0,11
X <sub>3</sub>	44,87	35,45	9,42	14,53	40,60	-16,6	1,0:0,17
X <sub>4</sub>	43,03	33,40	9,09	18,03	38,94	-6,4	1,0:0,22
Д	40,69	32,15	8,54	22,48	36,83	2,4	1,0:0,29
X <sub>5</sub>	37,50	29,63	7,87	28,57	33,93	9,2	1,0:0,40
X <sub>6</sub>	28,85	22,80	6,05	45,05	26,10	18,9	1,0:0,82

При соотношении X:Б 1,0:0,29 образующийся продукт характеризуется с удельной массой 1434,1 кг/см<sup>3</sup>, вязкостью 30,510 мм<sup>2</sup>/с и температурой кристаллизации 2,5°С.

#### 4.1.2. Технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе хлората магния и нитрата гуанидина

Результаты исследования систем хлорат магния – нитрат гуанидин – вода, а также проведенных технологических исследований по определению физико-химических свойств растворов хлората магния с нитрат гуанидином послужило основой разработки принципиальной технологической схемы получения эффективного жидкого дефолианта (рис. 4.5.). Сущность предложенной технологии заключается в растворении нитрат гуанидина в жидком хлорат магниевом дефолианте при массовом соотношении 0,29:1,0.

Основными стадиями технологического процесса получения жидкого дефолианта являются:

- загрузка в реактор 41,0%-ного раствора хлората магния и растворение в нем нитрата гуанидина;
- затаривание полученного продукта.

Таблица 4.4.

## Характеристика исходного сырья

Наименование сырья	Номер ГОСТа или ТУ	Показатели, обязательные для проверки перед использованием в производстве
Раствор хлорат-хлорида магния	Tsh 88.16-29-2001	1. Массовая доля хлората магния 40,0-43,0% 2. Массовая доля хлорида магния не более 10,0% 3. Массовая доля хлорида натрия не более 1,0%

41,0%-ный раствор хлората магния из хранилища через расходомер (1) подают в реактор (2). Сюда же поступает нитрат из бункера (3) через весовой дозатор (4). Растворение нитрата гуанидина в растворе хлората магния осуществляется при 25<sup>0</sup>С интенсивным перемешиванием механической мешалкой, которым снабжен реактор (2). Продолжительность растворения нитрата гуанидина в растворе хлората магния составляет не более 20 мин. В конце растворения соотношение 41,0%-ного хлората магния и нитрата гуанидина должно составить 1,0:0,29. При этом образуется раствор, содержащий 32,15% Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8,54% MgCl<sub>2</sub>, 22,48% нитрата гуанидина, и 36,83% воды (состав «Д»). Полученный раствор является готовым продуктом, характеризуется вязкостью 30,510 мм<sup>2</sup>/с, удельной массой 1434,1 кг/м<sup>3</sup> и температурой кристаллизации 2,4 °С. Продукт, представляющий собой прозрачную гомогенную жидкость с желтовато-коричневым оттенком, самотеком поступает на затаривающую установку и затаривается в полимерные сосуды вместимостью 50 дм<sup>3</sup> и отправляют в склад готовой продукции.

В таблицах 4.4-4.6 представлены характеристики исходного сырья, нормы технологического режима производства и физико-химические показатели жидкого дефолианта.

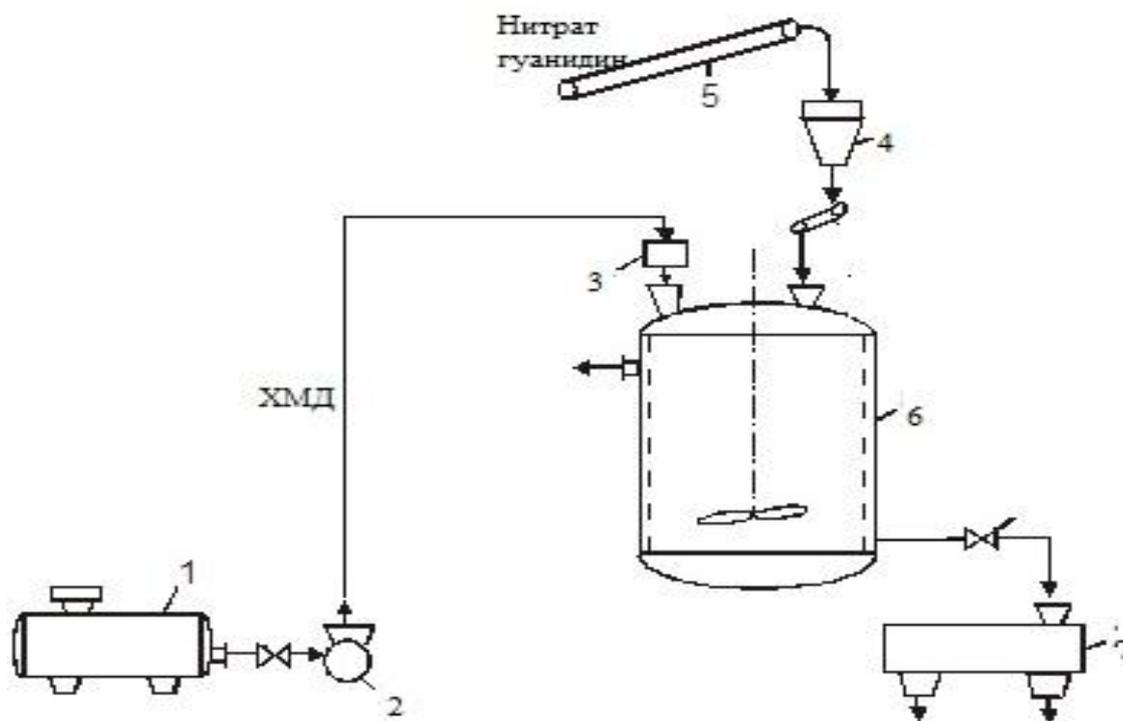


Рис. 4.5. Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе хлората магния и нитрата гуанидина.

1-Емкость хранилище; 2-центробежный насос; 3-дозатор; 4-бункер; 5-транспортер; 6-реактор; 7-зараривающие установка

Таблица 4.5.

#### Технологические показатели новых дефолиантов

Наименование операций и реагентов	Продолжительность, минут	Темп.-ра, °С	Загружаемые реагенты 1т продукта, кг
-загрузка в реактор 41,0%-ного раствора хлорат-хлорида магния	15-20	20-25	768,84
-загрузка в реактор нитрат гуанидина	20-25	20-25	231,16
-растворение нитрат гуанидина в растворе хлората магния	20	25	
-слив жидкого дефолианта и затаривание продукта	80	20-25	

Таблица 4.6.

Физико-химические показатели жидкого дефолианта на основе хлората магния и нитрата гуанидина

Наименование показателей	Нормы
1. Внешний вид	Гомогенная жидкость желто-коричневым оттенком
2. Массовая доля хлората магния, не менее (%)	31,5
3. Массовая доля нитрата гуанидина, не менее (%)	21,5
4. Массовая доля хлоридов магния и хлорида натрия не более (%)	8,5
5. Температура кристаллизации, не более (°C)	3,0
6. Удельная масса, кг/м <sup>3</sup>	1434,0-1434,2

## ВЫВОДЫ

1. Изучением гетерогенных фазовых равновесий в трех водных системах, состоящих из хлоратов натрия, магния, кальция, и [37,1 карбамида + 62,9 нитрата гуанидина] установлено, что:  
взаимодействия хлоратов магния, кальция с [37,1 карбамида + 62,9 нитрата гуанидина] в водной среде приводит к образованию новых соединений состава  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2) \cdot 2H_2O$  и  $Ca(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2) \cdot 2H_2O$ , для которых установлены температурные и концентрационные пределы существования в соответствующих водных системах, которые выделены в кристаллическом виде и идентифицированы методами химического и физико-химического анализов;
2. Тройная водная система с участием хлората и [37,1 карбамида + 62,9 нитрата гуанидина] относится к простому эвтоническому типу, где наблюдается возрастающее с ростом температуры высаливающее действие карбамид и нитрат гуанидина на хлорат натрия.
3. На основании проведенных технологических исследований по получению жидкого дефолианта, реологических свойств растворов хлората магния с нитратом гуанидином предложена принципиальная технологическая схема, составлен материальный баланс, разработаны нормы технологического режима.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Каримов И.А. Избранный нами путь – это путь демократического развития и сотрудничества с прогрессивным миром. Т. 11. Ташкент. Изд-во «Узбекистан». 2003.-293с.
2. Справочник по пестицидам / Н.Н.Мельников, К.В. Навожилов, С.Р. Белан и др. – М. : Химия, 1985. – 351 с.
3. Патент № 55- 80718 Япония. Получения цианамид кальция ./ ХайасиТоетзи, Като Масао (Япония ).- №53- 151008; заявл. 8.02.78; опубл. 18.06.80// Реф.журн. хим. – 1982. -1 ЛЗ9 п. –С. 16.
4. Клевке В.А., Поляков Н.Н., Арсентьев Л.З. Технология азотных удобрений – М.: 1963. -280 с.
5. Гольдберг Н.А., Голов В.Г. Свободный цианамид как дефолиант.// Хлопководство. - 1961. -№ 6. – С. 37-37.
6. Отчет Дзержинского филиала ГИАП. Стабилизация водных растворов цианамид и разработка технология получения препаратов для дефолиации хлопчатника на этой основе. – Дзержинский филиал ГИАП, 1963. – 134 с.
7. Стонов Л.Д. Дефолианты и десиканты – М.: Химия, 1973 г. – 159 с.
8. Никел Л.Д. Регуляторы роста растений. М.: Колос, 1984. – 191 с.
9. Нуридзян К.А., Гудков А.Г., Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А. Химия и применение дефолиантов и десикантов. – М.: НИИТЭХИМ, 1989. – 78 с.
10. Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ. М.: «Химия», 1989 г. – 288 с.
11. Шрайбман С.С., Рейкефельд А.Г. Применение хлоратов калия, натрия и кальция. – М.-Л.: Оборонгиз, 1939. – 52 с.
12. Шрайбман С.С. Производство бертоловой соли и других хлоратов. – М.: ГОНТИНКТИ, 1938. – 368 с.

13. Закиров Т.С. Химическая дефолиация и десикация хлопчатника. – Ташкент: Узбекистан, 1968. -312 с.
14. Баскаков Ю.А. Неорганические соединения, применяемые в качестве гербицидов, дефолиантов и десикантов// Химических средства стимуляции и торможения физиологических процессов растений. – М., 1958 г.- С.47-58.
15. Патент 2704243 США.Method of defoliation/ Frank J. Seibevt, Bounod Brook (США).-опубл. 1956// С.а. -1956.- V.50.P.11232.
16. Киргинцев А.Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В.Г. растворимость неорганических веществ в воде. – Л.: Химия, 1972. – 248 с.
17. Тухтаев С., Шаммасов Р., Кучаров Х. Полимерная растворимости системы хлорат магния – вода. //Докл.АНУзССР. 1984.№1. С.31-32.
18. Справочная книга по химизации сельского хозяйства./Под ред. В.М. Борисова. 2-е изд. Перераб. и доп. – М., «Колос», 1980 г. – 560с.
19. Химизация сельского хозяйства. Справочник 2-е доп. Изд-е под ред. Проф. Л. А. Балышева и акад. С. И. Вольфовича. М.:Изд-во «Наука»,1968.-355с.
20. Справочник агрохимика. Изд. 2-е перераб. и доп.- М., Россельхозиздат, 1980 г. – 286 с.
21. Зубкова Н.Ф. , Грузинская Н.А. Применению и особенности действия дефолиантов и десикантов // Агрохимия. -1991. - № 8.-С.126-143.
22. Имамалиев А., Тураев М. и др. Новые дефолианты тонковолокнистого хлопчатника.// Хлопководство. 1985. №7. С.-18.
23. Матчонов. Р., Эгамбердиев А. Хлопководство в Израиле// Хлопок. 1991. №2. С. 60-63.
24. Хлорат – хлорид кальция. Технические условия. ТУ. 06-01-20-66-89.-22с.
25. Набиев М., Тухтаев С. И др. Новые дефолианты типа УДМ // Сельское хозяйство Узбекистана. – 1980. - № 8. – С. 18-19.

26. Нагиев Д. Эффективность хлората магния в смеси с удобрениями // Хлопководство. -1983. -№ 8. – С.26-27.

27. А.С. 1184500 СССР. Средство для предуборочной обработки хлопчатника/ М. Набиев, С. Тухтаев, Р. Шаммасов и др. (СССР) - № 3632908/30-15; заявл. 27.06.83; опубл. 15.10.85.//Открытия, изобретения. – 1985.- №38. –С. 14.

28. Дефолианты и десиканты хлопчатника серии УДМ(Информационное сообщение 427)/М.Н. Набиев, С. Тухтаев и др. – Ташкент: Фан, 1990.-38с.

29. А.с. 1151507 СССР. Способ получения дефолианта /М.Н.Набиев, С. Тухтаев, Р. Шаммасов и др. (СССР)-№3637783/23-26; заявл. 18.08.83; опубл.23.04.85//Открытия, изобретения.- 1985.№15.- С.64.

30. Зубкова Н.Ф., Стонов Л.Д. Физиологические особенности действия дефолиантов. –М.: Химия, 1977.-28 с.

31. Лой Н.П., Грузинская Н.А. Результаты роста в хлопководстве.- М.: НИИТЭХИМ, 1982- 25с.

32. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1986-1990 годы. – М.Б.И. 1990 г. – 127 с.

33. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантов и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве Республики Узбекистан на 1993-1997 годы. – Ташкент Б.И. 1994 – 68 с.

34. Дефолиант средне – и тонковолокнистых сортов хлопчатника «Сихат» (Информационное сообщение № 476)/М.Н. Набиев, С. Тухтаев и др. – Ташкент: Фан, 1990 г.- 8 с.

35. Патент № 476 Республика Узбекистан. Дефолиациялашактивлигигаэгабулганучкарбамидхлорат /М.Н.Набиев,

С.Тухтаев и др. (Узбекистан) № ИДР 4103846.1; № 4103846. Заявл. 04.06.86; опубл. 16.03.94. //Бюллетень, Изобретения. – 1994. –№1.- С. 10.

36. Рекомендации по дефолиации хлопчатника к препаратам «Сихат»/М.Н.Набиев, С.Т.Тухтаев, Х. Кучаров и др. – Ташкент: Узинформагпропром. 1990.-11с.

37. Искандарова Г.Т. Комплексное гигиеническое нормирование нового дефолианта «Сихат »в объектах окружающей среды// Доклады АН РУз. – 1995 - № 11-12. – С.71-72.

38. Очиллов Р. Влияние современных дефолиантов на агроэтномоценоз хлопчатника и их значение в снижении клейкости волокна.: Автореф. Дис...канд.с.-х. наук. – Ташкент.2003.-17с.

39. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантов и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве Республики Узбекистан на 2002-2006 годы. – Ташкент 2002.-96с.

40. Мельников Н.Н. Химия пестицидов. – М.: Химия, 1968. -286 с.

41. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками и регуляторов роста растений , разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1982 -1985 годы. – Москва, 1982. –Ч.2. – 127 с.

42. ЛазоринС.Н.,Папков Г.И. , Литвиненко В.И. Обезвреживание отходов коксохимических заводов. – М. «Металлургия» 1977г. – 238 с.

43. Шеметова В.И. Сравнительное изучение эффективности дефолиантов при возделывании Люпина на зерно: Автореф.дис... канд.с.-х. наук – Жодио: БелНИИЗ. 1982. – 17 с.

44. Абдурашидова Л.Х., Третьякова К.Г. Зарубежное хлопководство. – Ташкент. Таш.СХИ. 1985.- 95 с.

45. Груздева Г.С. Химическая защита растений. Изд. третье перераб. И доп. М. Агропромиздат 1987. – 416 с.

46. Заявка № 3128420 ФРГ. MittelzurEntblatterund von pflanzen/RuschReinhard, Taylor Kent (Shering). - № р 3128420.5; заявл. 15.07.81; опубл. 030283// Р.Ж.Хим. -1984. -2 "О"382 – С. 83.
47. Morgan P.W. Agricultural chemicale of the futurel \ Ed. J.K. Hilton (Belaville Symposia of agricultural research, 1983). -1985. N-Y : University – 61-74 p
48. Алиев Н.А. Дефолианты и десиканты хлопчатника. Ташкент: Фан,1990 г. – 48 с.
49. Имамалиев А.И. Дефолианты и их физиологическое действие на хлопчатник. – Ташкент: Фан. 1969. – 307 с.
50. Сударс Л. Испытания новых дефолиантов.// Хлопководство. 1981. № 8.- С.27-28.
51. Имамалиев А., Тураходжаев Т., Барьетас П. Дефолиация хлопчатника. // Хлопководство. – 1980. № 8.- С. 23-24.
52. Закиров Т., Тураев М. Требования к дефолиантам и десикантам.// Хлопок. – 1989. № 4. С.25-26.
53. Хлябич Г. «Токсикоз совести» // Литературная газета. – 1987. - № !». –(5130). – С.12.
54. Справочник по пестицидам. / Под ред.акад. АМН СССР Медведя Л.И., Киев, «Урожай», 1977. 376 с.
55. Plant growth Regulators. Potentiol and Practice (ed by Т.Н.Thomas) ВСРС Publications. – London 1982. – 271p.
56. Кульева О.Н., Баскаков Ю.А., Борисова Н.Н. и др. Исследование цитокининовых свойств дефолианта дропп и гербицида ДРХ – 4189 // Физиология растений. – 1982 . – Т.29;- вып. 2. –С. 266-273.
57. Шарипов Г.Д., Маджидов А.Р., Насыров И.М. Исследования биологической активности и ряда производных бензодитиенов и 1,3,4 – тиадиязолов.// Тез. Докл. Всесоюзного совещания по пестицидам, 19-21 января 1988. – Черноголовка, 1988 . С. 179-180.

58. А.с. 1066061 СССР. Дефолиант/ Н.Ф. Зубкова, Н.А. Грузинская, Л.М. Шехтман, Н.А. Касьяненко, А.А.Шахромов (СССР). - № 3395879/30-15 ;заявл. 05.02.82; опубл. 07.07.87.// Открытия, изобретения. -1986. № 25. С.-276.

59. Патент 2899 Республики Узбекистан. Гексаметилентетрааммоний 2- хлорэтилфосфонат, проявляющий дефолирующую активность на хлопчатнике / НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний (Узбекистан). - № 1 НДР 9500290.1; заявл. 28.03.95; опубл. 30.12.95.// Бюллетень, Изобретения. – 1995. № 4. С.15-16.

60. Патент 2900 Республики Узбекистан. 2- тиазолиламмоний 2- хлорэтилфосфонат, проявляющий дефолирующую активность на хлопчатнике. / НИИ санитарии, гигиены и профзаболеваний (Узбекистан). - №1 НДР 9500291.1; заявл. 28.03.95. № 4. С.-16.

61. Будыкина Н.П., Грапов А.Ф., Грузинская Н.А. Росторегулирующая активность гидрозиниевых солей 2- ХЭФК. Новые регуляторы роста растений. – М.: Агропромиздат. 1987. – 383 с.

62. Муромцев Г.С., Чкаников Д.И., Кулаева О.Н. Основы химической регуляции роста и продуктивности растений. М.:Агропромиздат, 1987г.-383 с.

63. Грапов А.Ф., Зубкова Н.Ф. Синтез и свойство заменимых гидразиниевых солей 2- хлорэтилфосфоновой кислоты // 12- й Менделеевский съезд по общ.и прикл. Химии. Реф. Докл. И сообщ. – М.: 1981. № 6. С.-138.

64. Справочник. Химические средства защиты растений (пестициды)/ Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, Т.Н. Пылова. – М. Химия, 1980. – 288 с.

65. Грузинская Н.А. Изыскание новых дефолиантов и разработка способа их применения на средневолокнистых сортах хлопчатника: Авто реф. дис...канд. С.-х.. наук.- Ташкент, 1986. -17 с.

66. Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А., Баусова А.С. и др. Гидрел в качестве стимулятора созревания коробочек хлопчатника. // Агрехимия. – 1984. -№ 7. – С. 104-106.

67. Тураев М. Испытание новых дефолиантов для средне – и тонковолокнистых сортов хлопчатника. // Экспрессинформация.- Ташкент: Уз НИИТИ. 1982.- 8 с.

68. А.с. 1143691 СССР. Способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта / М.Н. Набиев, Р. Шаммасов, С.Тухтаев и др. - №3620951/23-26. заявл. 23.05.83; опубл. 07.03.85 // Открытия, изобретения. – 1985. -№ 9. – С. 84.

69. William F. Ehret. Ternary Systems:  $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)\text{-H}_2\text{O}$  ( $25^\circ$ ),  $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{ClO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  ( $25^\circ$ ),  $\text{SrCl}_2\text{-Sr}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  ( $25^\circ$ ),  $\text{KNO}_3\text{-Pb}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$  ( $0^\circ$ ) // Am. Chem. soc.-1932.- v. 54.- p. 3126-3134.

70. Трапезников Ю.Ф. Обезвреживание хлорсодержащих газов содовым раствором и известковым молоком.// Хим.промышлен. т.80. -№ 5. 2003.-С.27-30.

71. Мартынов Ю.М., Матвеев М.А., Якименко Л.Н. Технология производства и применение хлорат магниевых дефолиантов // Химическая промышленность. – 1958. - № 7. – С. 420-423.

72. А.с. 109667 СССР. Способ получения дефолианта / Ю.М. Мартынов, А.А. Фурман, Л.Н. Якименко (СССР) – 570572; заявл. 06.04.57.; опубл.23.0957 // Открытия, изобретения – 1957. - № 12. – С.95.

73. А.с.120080 СССР. Способ получения дефолианта / Ю.М. Мартынов, А.А.Фурман,Л.Н. Якименко и др. (СССР) – 605837/23; заявл. 11.08.58; опубл. 21.05.59 // Открытия, изобретения – 1959. № 10. – С.54.

74. А.с. 1002230 СССР. Способ получения хлорат магниевого дефолианта / Ж.Арифов, А.А. Живолунов, Л.Н. Филатов и др. (СССР). – 3357167/23-26; заявл. 23.09.81; опубл. 0703.83 // Открытия, изобретения. – 1983. - № 9. –С.68.

75. Жидкий хлорат- магниевый дефолиант. Технические условия TSh.88.16-26-2001.-13 с.
76. Браун Н.В., Глущенко И.М. Перспективные направления развития коксохимического производства. –М.: Металлургия, 1989 г. -272 с.
77. Батыева Т.С., Семенов Л.Е. К переработке роданидсодержащих сточных вод. // Защита окружающей среды в коксохимической промышленности. –М.,»Металлургия», 1983 г. –С. 30-32.
78. Соколов В.З., Зайченко В.Н., Кайдалов В.З. и др. Защита окружающей среды в коксо-химической промышленности. – М.: «Металлургия», 1983.-72с.
79. Матвиенко О.Ф. Урожай и качество хлопка-сырца в зависимости от сроков сева, дефолиации и температуры воздуха: Автореф.: дис... канд.с.-х.наук.-Ташкент, 1986. -18 с.
80. Рахматов Б. Сроки дефолиации высокоурожайного средневолокнистого хлопчатника в условиях Хорезмского Оазиса: Автореф. дис... канд.с.-х. наук. – Ташкент, 1986. – 22с.
81. Рахматов Б. Агротехника и урожайность хлопчатника // Труды Союз НИХИ. – Ташкент, 1986.-60с.
82. Варунцяна И.С. Новые препараты для предуборочного обезлиствления хлопчатника. –М.: Гос-ное изд-во сель. Литер.- 1957. -96 с.
83. Чесалин Г.А. Сорные растения и борьба с ним. – М. Изд-во. «Колос», 1975. 256 с.
84. Пекеню Перес Х., Ладонин В.Ф. Гербициды и их применение в умеренной и тропической зонах. – М.: Уни. Друж. Народ. Имени Париса Лумумбы. 1974. 240 с.
85. Акбаров К., Ходжимуродов Т., Матвиенко О. Результаты испытания дефолиантов. // Хлопководство. – 1984. № 9. С. 31-32.
86. Акбаров К.А., Тураев М., Таджиев М. и др. Научно обоснованная система земледелия в Сурхандарьинской области. - Ташкент: СоюзНИХИ, 1989. – 92 с.

87. Имамалиев А., ТураевМ. и др. Новые дефолианты тонковолокнистого хлопчатника. // Хлопководство. – 1985. № 7. С-18.
88. Патент № 1710 Узбекистан. Смесь для дефолиации. /Тухтаев С., Усманов С.У., Кучаров Х., Зокиров Б.С., Аминов З., Мамадиярова Х.(Узбекистан). – ИНДР 9300121.1 (04.84); заявл. 13.04.93; опубл. 30.06.94 // Расмийахборотнома.- 1994. - №2. –С.8.
89. Шакаров Н.Д. Разработка малотоксичных дефолиантов на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты, хлората магния и некоторых солей гуанидина и аминогуанидина: Автореф.: дис... канд. хим. наук.- Ташкент, - 1994.- 26 с.
90. Мамадиярова Х. Разработка дефолиантов на основе хлоратов натрия, кальция, магния и некоторых производных гуанидина. Автореф.: дис... канд.тех.наук. – Ташкент, - 2001.- 21 с.
91. Кулаев О.Н. Цитокинины, их структура и функции. – М.: Наука, 1973. -264 с.
92. Кефели В.И. Природные ингибиторы роста и фитогормоны. – М.: Наука,1974. – 253с.
93. Зубкова Н.Ф., Надточая О.Г., Стонов Л.Д. Влияние дефолиантов на две фазы процесса формирования отделительного слоя у эксплантов семядольных листьев хлопчатника // Агрехимия. -1973. -№ 12. – С.128-133.
94. Зубкова Н.Ф., Надточая О.Г. , Стонов Л. Д. Влияние дефолиантов на две фазы процесса опадение листьев хлопчатника // Материалы первое Всесоюзное совеш. по дефоляции и десикации с.-х. культур, 23-25 августа 1972г.- Ташкент, 1974. –С.172-179.
95. Зубкова Н.Ф. Физиология дефилирующего действия бутифоса и хлората магния: Автореф. Дис... канд. биол.наук.-М., 1968. – 24с.
96. Зубкова Н.Ф. Действие бутифоса и хлората магния на зону опадения листьев растений химия в сельском хозяйстве. -1968. Т.6.- № 7. – С.59-61.

97. Зубкова Н.Ф., Надточая О.Г, Стонов Л.Д. Дефолианты как антогонисты ИУК и стимуляторы образования этилена. // Химия в сельском хозяйстве. – 1975. Т.13. № 8. С.32-35.

98. Ракитин Ю.В. Физиологические основы применения дефолиантов, десикантов и гербицидов. // Тез.докл. республ. Научно-методического совещ. По использованию и изучению дефолиантов, десикантов и гербицидов в хлопководстве, 25 -27 августа 1960. – Ташкент, 1962. – С. 12-27.

99. Ракитин Ю.В. Биологические активные вещества как средства управления жизненными процессами растений. // Научные основы защиты урожая. – М. 1963. С.7-42.

100. Акбаров К.С. Дефолиация хлопчатника // Защита растений. – 1987. - № 8. –С. 51 – 52.

101. Мельников Н.Н. Химия пестицидов. –М.: Химия, 1968. – 286 с.

102. Исабаев З. Взаимодействие моноэтаноламина с нитратом, сульфатом, фосфатами аммония и фосфорной кислотой. Автореф. Дис... канд. х.н.-Ташкент. 1983.-24с.

103. Патент 343 Республики Узбекистан. Дефолиантный состав /С.У.Усманов, З. Исабаев, Б.С. Закиров, М.М. Аскарлов, А.Т. Алиев и др.(Узбекистан).- №1 ИДР 9200074.1; 22.12.92.; опубл. 30.12.93 // Бюллетень изобрет. – 1993. - № 2. – С.4. Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А. Применение и особенности действия дефолиантов и десикантов// Агрехимия, - 1999.- № 8,- С. 126-143.

104. Патент 21.07. Республика Узбекистан. Способ получения дефолианта хлопчатника/ З. Исабаев, М.Г. Хусанхаджаев, Н.Ю. Мусаев, Ж. Арифов и др. (Узбекистан). – ИДР 9400068.1; заявл. 01.02.94; опубл. 30.12.94 //Бюллетень изобрет. – 1994. - № 4. – С. 6-7

105. Озубекова Р.А., Мурзубраимов Б.М. Полимерная растворимость системы трикарбамидохлорат натрия и 2- хлорэтилфосфонатди-этаноламин-

вода // Сбор. Науч. Труд. Аспирантов города Ош. – Ош. – 2000. - № 1.- С. 6-11.

106. Озубеекова Р.А. Растворимость в водных системах, включающих трикарбамидохлорат натрия и 2-хлорэтилфосфонаты моно-, триэтаноламинов // Сбор. Науч. Труд. Аспирантов города Ош. – Ош.-2000. -№1. – С. 12-18.

107. Озубекова Р.А. , Кучаров Х., Тухтаев С. Политермическая диаграмма растворимости системы трикарбамидахлорат натрия – 2-хлорэтилфосфанат триэтаноламин- вода // Узб. Хим.журн. – Ташкент.- 2000. - № 6. – С.3-5.

108. Аскарлова К.С., Кучаров Х., Тухтаев С. Растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия - фосфат этаноламин – вода //Узб. Хим.журн. – 2001. -№ 3. – С.6-9

109. Мамиров И.Г., КучаровХ., Тухтаев С. Растворимость системы хлорат магния -2- хлорэтилфосфанатмоноэтанолamina // Узб.хим.журн. - 2001.-№ 1. – С.3-5.

110. Мамиров И.Г., Кучаров Х., Тухтаев С. Растворимость системы  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 - HOCH_2CH_2NH_2 \cdot ClCH_2CH_2PO(OH)_2 - H_2O$

111. // Узб.хим.журн.- 2001.-№ 2. С.3-5.

112. Хайдаров Г.Ш., Кучаров Х. Растворимость в системе [ 50 %  $NaClO_3 + 50\% H_2O$ ] – [58,7 %  $NH_2CH_2CH_2OH \cdot ClCH_2CH_2P(OH)_2O + 41,3\% H_2O$ ] –  $NH_2CH_2CH_2OH$  // Узб.хим.журн. – 1999. - № 2. – С.3-5.

113. А.с. 1143691 СССР. Способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта / М.Н.Набиев, Р. Шаммасов, С.Тухтаев и др.- №3620951/23-26. заявл. 23.05.83; опубл. 07.03.85 // Открытия, изобретения. 1985. №9. С.84.

114. Драгунов С.С. Химический анализ удобрений. – М.: Госхимиздат, 1933.-168 с.

115. Макарович М.В. Методы определения азота // Методы анализа фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – С.34-51.

116. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М. Изд-во акад. Наук СССР, 1962. -311 с.
117. Удобрения минеральные. Методы анализа. ГОСТ 20851.1.-75.- М.:Изд-во стандартов, 1977. – 56 с.
118. Хлорат магния. Технические условия. ГОСТ 10483-77. –М.: Изд-во стандартов,1977. -5 с.
119. Хлорат натрия технический. Технические условия. ГОСТ 12257 - 77. –М.: Изд-во стандартов, 1987. – 16 с.
120. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.
121. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. –М.: Химия, 1975.-225 с.
122. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. \Л. А. Кельман, Е. В. Бруику, Р.Х. Ошерович.- М.: Госхимиздат, 1963.-352 с.
123. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально-политермический метод / Куйбышевский политехн. Ин-т. – Куйбышев; 1977. -94 с. Рук. деп в ВИНТИ 6 февраля. – 1978. №584-78.
124. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ М.: Изд-во МГУ, 1969. – 160 с.
125. Прикес Б.Я. Лекции по структурному анализу. – Харьков : Изд-во Харьковского Университета, 1967. – 476 с.
126. Практическое руководство по термографии. / Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова М.И., Пуринов Г.Г. – Казань : Изд-во Казанского Университета, 1976. – 222 с.
127. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
128. Здановский А.Б. Галлургия. – Л.: Химия, 1972. – 572 с.
129. Тухтаев С., Кучаров Х., Кодирова Д. Система  $\text{NaClO}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{H}_2\text{O}$  основа синтеза неорганических дефолиантов // Тез.докл.

Международного симпозиума «Химическая наука, как основа развития химической промышленности Казахстана в XX I веке». посвященного 100 – летию со дня рождения акад. А.Б. Бектурова. 21-23 ноября 2001.- Алматы, Казахстан, 2001. – С. 109-110.

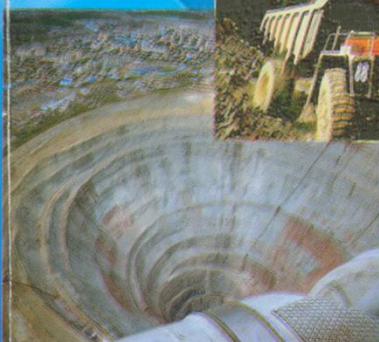
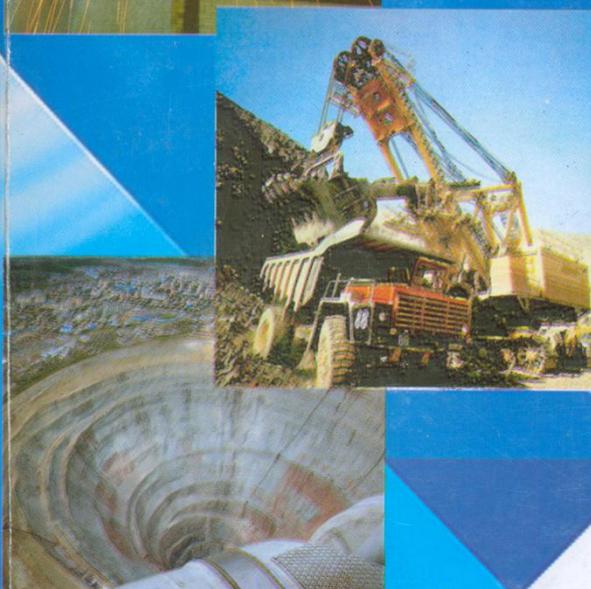
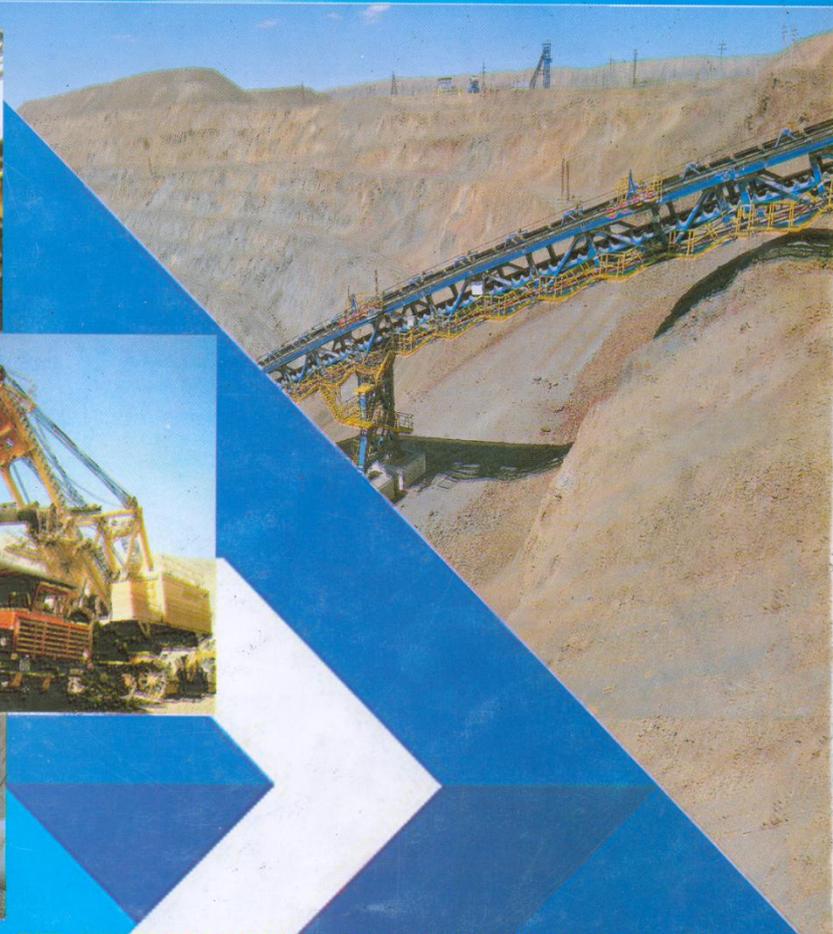
131. Кодирова Д., Кучаров Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы  $\text{NaClO}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{H}_2\text{O}$  // Узб. хим. журн. – 2002. № 4. – С.34-37.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН  
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ НАВОЙИЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО КООРДИНАЦИИ РАЗВИТИЯ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ  
НАВОЙИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ  
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

**VI**

**МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
КОНФЕРЕНЦИЯ**



**СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ  
ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ  
ОТРАСЛИ И ПУТИ ИХ РАЗВИТИЯ**

14-16 мая 2013 год  
г. Навои, Узбекистан

ПЕРСПЕКТИВЫ НАУКИ И ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
В УЗБЕКИСТАНЕ

ПОЛИТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМ ХЛОРАТ МАГНИЯ - СОЛЕЙ  
НИТРАТ ГУАНИДИНА - ВОДА

Умиров Ф.Э., Тагаев И.А., Темиров У.Ш., Эшмуротова М.Ш.

Навоийский государственный горный институт

Хлопководство - одна из ведущих отраслей народного хозяйства Республики Узбекистан, эффективность которой в значительной степени зависит от своевременной уборки урожая хлопка-сырца. В свою очередь, это связано с эффективностью применяемых дефолиантов для удаления листьев хлопчатника для ускорения созревания и формирования полноценного урожая.

Для выяснения поведения хлората магния, карбамида и нитрата гуанидина при их совместном присутствии в водном растворе, а также с целью обоснования процесса получения эффективного дефолианта, на их основе изучена растворимость в системе  $Mg(ClO_3)_2 - [37,1 \% CO(NH_2)_2 + 62,9\% CH_6N_4O_3] - H_2O$  в широком интервале температур.

На диаграмме растворимости бинарной системы хлорат магния вода, являющейся составной частью исследуемой системы, выявлены линии ликвидуса льда, шестнадцати-, двенадцати- и шестиводного хлората магния. Криогидратная точка системы соответствует 36,9 % хлората магния, 63,1 % воды при 52,0°C.

На политермической диаграмме растворимости системы [37,1 % карбамид + 62,9 % нитрат гуанидин] - вода в интервале температур - 3,2 + 50°C нами установлены ветви кристаллизации льда и нитрат гуанидина, пересекающиеся в эвтектической точке, лежащей в пределах 8,2 % [37,1 % карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] при - 3,2°C.

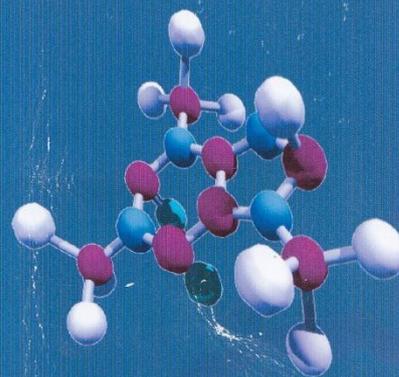
Система хлорат магния - [37,1 % карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] - вода изучена от - в интервалах температур от 54,0 до 50°C с помощью семи внутренних разрезов. На основании политерм боковых систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы хлорат магния - 37,1 % карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина - вода, на которой разграничены поля кристаллизации льда, шестнадцати-, двенадцати- и шестиводного хлората магния, нитрата гуанидина и соединения состава  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ .

Образование соединения  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$  в результате взаимодействия исходных компонентов, выделенное в кристаллическом состоянии, идентифицирован химическими и физико-химическими методами анализа и рекомендован в качестве дефолианта.

Испытания данного дефолианта с различными нормами расхода, проведённые в условиях Навоийского региона показали высокую степень опадения листьев хлопчатника на сортах Бухара-6 и Ан-Боевут.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКЦИОНЕРНАЯ КОМПАНИЯ  
“UZKIMYOSANOAT”  
ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО “NAVOIYAZOT”  
НАВОЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ  
НАВОЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ

МАТЕРИАЛЫ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ  
КОНФЕРЕНЦИИ



**“ПЕРСПЕКТИВЫ  
НАУКИ И ПРОИЗВОДСТВА  
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
В УЗБЕКИСТАНЕ”**



23-24 мая 2014 г.  
г. Навои

ПЕРСПЕКТИВЫ НАУКИ И ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
В УЗБЕКИСТАНЕ

ПОЛИТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМ ХЛОРАТ МАГНИЯ - СОЛЕЙ  
НИТРАТ ГУАНИДИНА - ВОДА

Умиров Ф.Э., Тагаев И.А., Темиров У.Ш., Эшмуротова М.Ш.

Навоийский государственный горный институт

Хлопководство - одна из ведущих отраслей народного хозяйства Республики Узбекистан, эффективность которой в значительной степени зависит от своевременной уборки урожая хлопка-сырца. В свою очередь, это связано с эффективностью применяемых дефолиантов для удаления листьев хлопчатника для ускорения созревания и формирования полноценного урожая.

Для выяснения поведения хлората магния, карбамида и нитрата гуанидина при их совместном присутствии в водном растворе, а также с целью обоснования процесса получения эффективного дефолианта, на их основе изучена растворимость в системе  $Mg(ClO_3)_2 - [37,1 \% CO(NH_2)_2 + 62,9\% CH_6N_4O_3] - H_2O$  в широком интервале температур.

На диаграмме растворимости бинарной системы хлорат магния вода, являющейся составной частью исследуемой системы, выявлены линии ликвидуса льда, шестнадцати-, двенадцати- и шестиводного хлората магния. Криогидратная точка системы соответствует 36,9 % хлората магния, 63,1 % воды при 52,0°C.

На политермической диаграмме растворимости системы [37,1 % карбамид + 62,9 % нитрат гуанидин] - вода в интервале температур - 3,2 + 50°C нами установлены ветви кристаллизации льда и нитрат гуанидина, пересекающиеся в эвтектической точке, лежащей в пределах 8,2 % [37,1 % карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] при - 3,2°C.

Система хлорат магния - [37,1 % карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина] - вода изучена от - в интервалах температур от 54,0 до 50°C с помощью семи внутренних разрезов. На основании политерм боковых систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы хлорат магния - 37,1 % карбамида + 62,9 % нитрата гуанидина - вода, на которой разграничены поля кристаллизации льда, шестнадцати-, двенадцати- и шестиводного хлората магния, нитрата гуанидина и соединения состава  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$ .

Образование соединения  $Mg(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$  в результате взаимодействия исходных компонентов, выделенное в кристаллическом состоянии, идентифицирован химическими и физико-химическими методами анализа и рекомендован в качестве дефолианта.

Испытания данного дефолианта с различными нормами расхода, проведенные в условиях Навоийского региона показали высокую степень опадения листьев хлопчатника на сортах Бухара-6 и Ан-Боёвут.

