

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ХЛОРАТА МАГНИЯ, МОНО, ДИ И ТРИЭТАНОЛАМИНОВ

Мамараимов Ашурохун А

Ферганский медицинский

институт общественного здоровья

Аннотация: *Изучено взаимодействие компонентов в системах хлорат магния - моноэтанолламин-вода, хлорат магния – диэтанолламин – вода и хлорат магния – триэтанолламин – вода визуально-политермическим методом в широком интервале температур и концентрации. На фазовой диаграмме разграничены поля кристаллизации льда, NaClO_3 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. На фазовой диаграмме разграничены поля кристаллизации льда, хлората натрия, двух-, одно - и безводного моноэтанолламмония.*

Ключевые слова: *диаграмма растворимость, дефолианты, физиологическими активные вещества, политерма, растворимость, хлорат магния, $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.*

Введение. В мире развитие экономики и улучшение экологической ситуации показывают, что использование высокоэффективных средств в сельском хозяйстве и комплексная безотходная переработка минеральных ресурсов в промышленности, вовлечение вторичных отходов в их переработку имеют важное значение. Получение и применение новых видов дефолиантов, позволяющих активировать опадение листьев хлопчатника и одновременно раскрытие коробочек, также использование при выращивании хлопчатника дает возможность повысить продуктивность сельского хозяйства.

Этаноламины и их производные с кислотами обладают физиологической активностью, усиливают эффективность дефолиантов являются эффективными регуляторами роста и развития растений [1,3].

Объекты и методы исследований. Для выполнения исследований использовали ди- и триэтаноламин квалификации «ч», дополнительно очищенные перегонкой под вакуумом и хлорат натрия марки «ч», перекристаллизованный из водных растворов.

Хлорат магния синтезировали путем взаимодействия растворов сульфата магния и хлората кальция в эквимольных соотношениях. После отделения осадка гипса, раствор концентрировали и охлаждением получен кристаллический шести водный хлорат магния [4].

В количественном анализе применяли общеизвестные методы аналитической химии, в частности: содержание элементного азота, углерода, водорода проводили согласно методике [5]; хлорат-ион определяли объемным перманганатометрическим методом [6, 7]; магний определяли объемным комплексонометрическим методом [8]; натрий методом пламенной фотометрии [9]; содержание хлор-иона – по методу Мора [10];

При изучении системы использован визуально-политермическим методом [11].

Твердые фазы идентифицировали химическими и различными методами физико-химического анализа. Термический анализ исследуемой новой фазы проводили на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдей. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Дрон-3,0. Значения межплоскостных расстояний находили по справочнику [12, 13] согласно углу отражения, а интенсивность дифракционных линий оценивали по стобальной шкале.

Результаты и обсуждение. С целью физико-химического обоснования процесса синтеза новых препаратов с дефолирующей и физиологической

обоснования процесса синтеза новых препаратов с дефолирующей и физиологической активностью на основе хлората магния и этаноламинов нами изучено взаимное влияние компонентов в системах $Mg(ClO_3)_2-NH_2C_2H_4OH-H_2O$, $Mg(ClO_3)_2-NH(C_2H_4OH)_2-H_2O$, $Mg(ClO_3)_2-N(C_2H_4OH)_3-H_2O$ [14-31].

Взаимное влияние компонентов в данной системы изучено в широком температурном и концентрационном интервале.

Для выяснения поведения хлората магния и моноэтаноламина при их совместном присутствии в водном растворе, а также с целью обоснования процесса получения эффективного дефолианта на их основе, изучена растворимость в системе хлорат магния-моноэтаноламин-вода [32]. На кривой растворимости хлората магния в воде выявлены линии ликвидуса льда и хлората магния с различной степенью гидратированности. Выделение льда на кривой растворимости системы хлорат магния – вода продолжается до 36,9%-ного содержания хлората магния при $-52,0^{\circ}C$.

Начиная с этой точки, кристаллизуется шестнадцати водный хлорат магния, который устойчив до $-10,6^{\circ}C$. При температуре $-21,7^{\circ}C$ и 42,0 %-ном содержании хлората магния последний претерпевает конгруэнтное превращение, переходя в шести водный хлорат магния, устойчивый до $34,2^{\circ}C$. С этой температуры продолжается ветвь четырехводного хлората магния, пересекающая ветвь двухводного в переходной точке, лежащей при $65,7^{\circ}C$ и 69,2% хлората магния.

Система хлорат магния – моноэтаноламин – вода исследована девятью внутренними разрезами. На основании политерм бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы от эвтектической точки замерзания системы ($-52,5$) до $30^{\circ}C$. На фазовой диаграмме состояния системы разграничены поля кристаллизации льда, двух-, одно- и безводного моноэтаноламина, шестнадцати-, двенадцати- и шести водного хлората магния и гидроокиси магния. Установлено шесть тройных нонвариантных точек системы (табл. 1).

Согласно полученным данным в системе имеет место образования гидроокиси магния, поле кристаллизации которого занимает основную часть диаграммы растворимости, что указывает на его малую растворимость относительно других компонентов системы. Реакцию взаимодействия можно описать следующим видом:

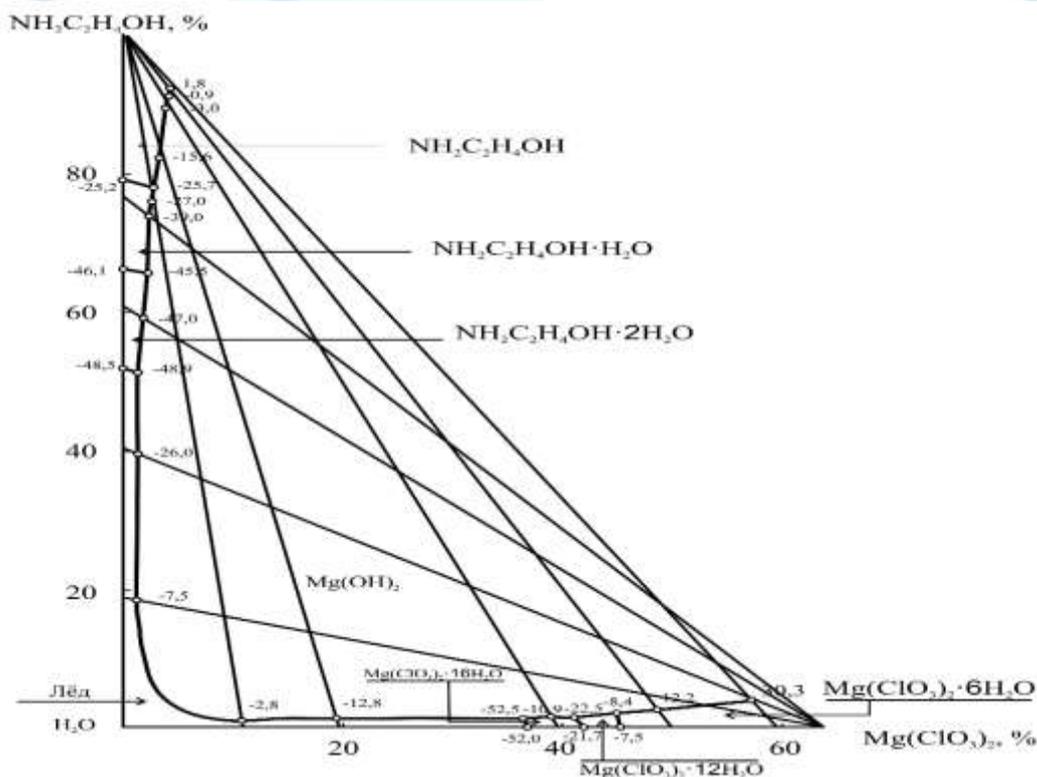
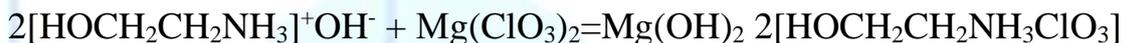


Рис. 1. Политермическая диаграмма растворимости системы хлорат магния – моноэтаноламин – вода.

Таблица 1.

Двойные и тройные точки системы хлорат магния-моноэтаноламин-вода

Состав жидкой фазы, %			Темп -ра крист., °С	Твердая фаза
Mg(ClO ₃) ₂	NH ₂ C ₂ H ₄ O Н	H ₂ О		
36,9	-	63, 1	-52,0	Лед + Mg(ClO ₃) ₂ ·16H ₂ O
36,6	1,6	61, 8	-52,5	Лед + Mg(ClO ₃) ₂ ·16H ₂ O+ Mg(OH) ₂
39,1	1,9	59, 0	-10,9	Mg(ClO ₃) ₂ ·16H ₂ O + Mg(OH) ₂
41,5	1,8	56, 7	-22,3	Mg(ClO ₃) ₂ ·16H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·12H ₂ O+ Mg(OH) ₂
42,0	-	58, 0	-21,7	Mg(ClO ₃) ₂ ·16H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·12H ₂ O
45,4	-	54, 6	-7,5	Mg(ClO ₃) ₂ ·12H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O
45,0	2,2	52, 8	-8,4	Mg(ClO ₃) ₂ ·12H ₂ O + Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O+ Mg(OH) ₂
48,6	2,7	48, 7	12,2	Mg(ClO ₃) ₂ ·6H ₂ O+ Mg(OH) ₂
57,6	4,0	38, 4	30,3	То же
19,8	1,2	79, 0	-12,8	Лед + Mg(OH) ₂

10,9	0,9	88, 2	-2,8	То же
1,0	18,8	80, 2	-7,5	-//-
1,4	39,8	58, 8	-26,0	-//-
1,6	51,6	46, 8	-48,9	Лед +NH ₂ C ₂ H ₄ OH·2H ₂ O+ Mg(OH) ₂
-	52,0	48, 0	-48,5	Лед +NH ₂ C ₂ H ₄ OH·2H ₂ O
2,0	59,0	39, 0	-47,0	NH ₂ C ₂ H ₄ OH·2H ₂ O+ Mg(OH) ₂
2,4	65,8	31, 8	-46,5	NH ₂ C ₂ H ₄ OH·2H ₂ O+ NH ₂ C ₂ H ₄ OH·H ₂ O+ Mg(OH) ₂
-	66,4	33, 6	-46,1	NH ₂ C ₂ H ₄ OH·2H ₂ O+ NH ₂ C ₂ H ₄ OH·H ₂ O+
2,8	74,0	23, 2	-30,0	NH ₂ C ₂ H ₄ OH·H ₂ O + Mg(OH) ₂
3,0	76,2	20, 8	-27,0	То же
3,2	78,2	18, 6	-25,7	NH ₂ C ₂ H ₄ OH·H ₂ O + NH ₂ C ₂ H ₄ OH+ Mg(OH) ₂

1,3	79,0	19, 7	-25,4	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ + $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
-	79,2	20, 8	-25,2	То же
3,5	82,6	13, 9	-15,6	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}+$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$
4,0	89,6	6,4	-3,0	-//-
4,2	91,4	4,4	-0,2	-//-
4,4	92,6	3,0	1,8	-//-

Благодаря хорошей растворимости хлорат моноэтаноламина его поле кристаллизации отсутствует на диаграмме растворимости системы хлорат магния – моноэтаноламин – вода.

Образование гидроокиси магния в системе происходит легко. При этом достаточно введение в раствор хлората магния 0,9% моноэтаноламина. Что касается минимальной концентрации хлората магния приводящей к образованию соединения, то этот показатель составляет 1,0%.

В ИК-спектре $\text{MgOHClO}_3\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полоса поглощения наблюдаемая при 3315, 2875 и 1614 cm^{-1} отнесены соответственно валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{CH}_2)$ и деформационному колебанию OH и кристаллизационной воды. Антисимметричному и симметричному валентному колебанию ClO_3^- иона соответствует полоса при 945 и 900 cm^{-1} , а деформационному колебанию этой группы – 580, 510 cm^{-1} . На ИК-спектре соединения полоса поглощения соответствующая валентному колебанию CN связи обнаружена при 1045 cm^{-1} . По сравнению со спектром свободной молекулы триэтаноламина полоса поглощения этой связи смещена на длинноволновую

область на 27 см^{-1} . Это вызвано удлинением этой связи за счет участие атома азота в координационной связи с ионом магния (рис.9).

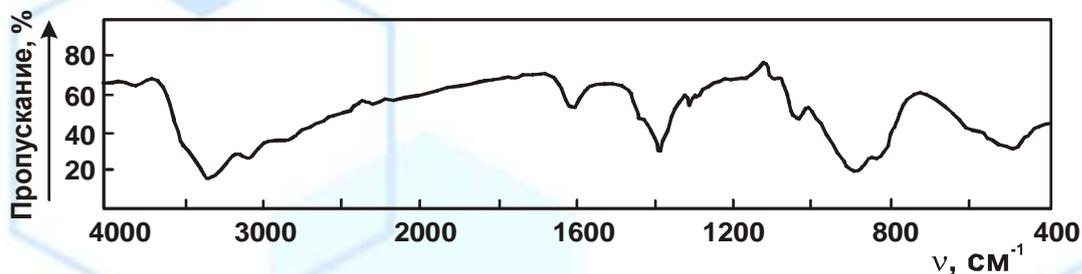


Рис. 2. ИК-спектр $\text{MgOHClO}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

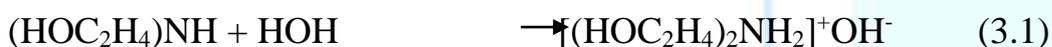
Таким образом изучением гетерогенных равновесий в трех водных системах, включающих хлорат магния, моно-, ди- и триэтанолламины, установлено, что в результате взаимодействия хлората магния с моно-, ди- и триэтанолламином имеет место образования соединений составов $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3 \cdot \text{ClO}_3$; $\text{MgOHClO}_3 \cdot \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgOHClO}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые выделены в кристаллическом виде и идентифицированы химическими и физико-химическими методами анализа.

Анализируя политермические диаграммы растворимости рассматриваемых систем необходимо отметить, что моно-, ди- и триэтанолламин и хлорат магния оказывают взаимное высаливающее и всаливающее действие друг на друга, для которых рассчитаны коэффициенты высаливания и константы всаливания. Выяснено, что этаноламины оказывают большее высаливающее действие на хлорат магния, чем последние на моно-, ди- и триэтанолламин.

Для образования гидроксидных комплексов хлората магния с ди- и триэтанолламинами минимальные и максимальные концентрации исходных компонентов соответственно составляют: 3,3-89,2% $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ и 2,4-59,8% $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, 8,0-81,8% $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$ и 9,4-57,8% $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$. Выяснено, что ди и

триэтаноламинные комплексы образуются при температурных интервалах – $53,6 \div 32,4$ и $-56,0 \div 31,2^\circ\text{C}$ соответственно. Из результатов анализа диаграмм растворимости водных систем с участием хлората магния, ди- и триэтанолamina вытекает, что при переходе от диэтанолamina к триэтаноламину наблюдается уменьшение области кристаллизации образующихся в системах комплексов и соответственно повышается их растворимость. С повышением молекулярного веса этаноламинов в гомологическом ряду интервал концентрации хлората магния и этаноламинов, вызывающих образование комплексов сужается. В то время как температурный интервал образования рассматриваемых комплексов расширяется. В такой же последовательности изменяется минимальная концентрация хлората магния и этаноламинов, вызывающих образование комплексов.

Поскольку этаноламины, имеющие свободную не поделенную пару электронов в атоме азота, в водной среде проявляют свойство основания:



Значения рН среды растворов ди- и триэтанолamina соответственно составляют 12,25 и 11,2, что вполне соответствует значению рН, при котором образуются и гидроксокомплексы магния [35].

Использованная литература

1. Исаев Ф.Г. Действие этаноламинов на урожайность, качество и полегаемость растений // 12-й Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Реф. Докл. и сообщ. М.: 1981. №6. С. 157-158.
2. Мельников Н.Н. Пестициды. М.: Химия. 1987. -172 с.
3. Никель Л.Д. Регуляторы роста растений. М.: Колос, 1984. -191 с.

4. Мартынов Ю.М., Матвеев М.А., Якименко Л.М., Фурман А.А. Технология производства и применения хлорат-магниевых дефолиантов. // Химическая промышленность. 1958. №7. С. 420-423.
5. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975. –224с.
6. ГОСТ 10483-77. Хлорат магния. Технические условия. –М.: Изд-во стандартов, 1977. -5с.
7. ГОСТ 12257-77 Хлорат натрия. Технические условия. –М.: Изд-во стандартов, 1987. № 548-78.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. –М.: Химия, 1970. –360с.
9. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. –М.: Химия, 1967. – 307с.
10. Крешков А.П. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1965. –Кн.вторая. – 376с.
11. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Визуально - политермический метод. Куйбышевский политехн. Ин-т /: - Куйбышев, 1977. -94с./ Деп. в ВИНТИ №584-78.
12. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. Т.2., М.: Недра, 1966. - 330с.
13. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. –М.: Металлургия, 1975, - 423с.
14. Д.А.Эргашев, М.К.Аскарова, М.Б.Эшпулатова. Получение дефолианта на основе хлоратов и физиологически активных соединений //Монография Издательство “Navto‘z” Ташкент 2018 г.

15. З.Адилов, Д.Эргашев, Р.Тожиев, Ш.Хамдамова. Получение хлоратсодержащих дефолиантов, обладающих инсектицидными свойствами // Монография Фергана-Винница: «European Scientific Platform», 2021. стр. 132.
16. Д.А.Эргашев, М.Б.Эшпулатова, Т.Т.Тураев, М.К.Аскарлова. Изучение физико-химических свойств растворов в системе $\{[19,37\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 15,06\% \text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 + 3,72\% \text{CaCl}_2 + 2,68\% \text{MgCl}_2 + 45,17\% \text{H}_2\text{O}] + 10,0\% \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 4,0\% \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\}$ - $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ // Universum: Технический наук: электрон. научн. журн. 2018. № 4 (49).
17. Д.А.Эргашев, М.Б.Эшпулатова, Т.Т.Тураев, З.А.Хамракулов, М.К.Аскарлова. Диаграмма растворимости системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Universum: Технический наук: электрон. научн. журн. 2018. № 4 (49).
18. Д.А.Эргашев, М.К.Аскарлова, М.Б.Эшпулатова, З.Исабаев, Д.З.Исабаев. Растворимость компонентов в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{HNO}_3 - \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} - 4\text{H}_2\text{O}$ // Universum: Технический наук: электрон. научн. журн. 2018. № 7 (52).
19. Д.А.Эргашев, А.С.Турсунов, З.А.Хамракулов. Исследование процессов фильтрации при получении хлоратсодержащий дефолиант из доломита // Universum: Технический наук: электрон. научн. журн. 2018. № 10 (55).
20. D.A.Ergashev, M.K.Askarova, S.Tuxtaev. Investigation of the mutual interactions of the components of a system substantiating the process of obtaining A new defoliant // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia 51, 3, 2016, 287-296. <http://dl.uctm.edu/journal/>
21. Д.А.Эргашев, Ш.Ш.Хамдамова, А.Н.Мирзаолимов, С.Б.Мухаммедов. Получение хлоридов кальция и магния из доломита месторождения “Навбахор” // Universum: Технический наук: электрон. научн. журн. Ноябрь, 2019. № 11 (68). С. 68-74.

22. Д.А.Эргашев. Принципиальная технологическая схема получения нового комплекснодействующего дефолианта //«Научно-технический журнал ФерПИИ» 2020 г. Том 24. Спец.вып. № 1. С. 211-215.
23. D.A.Ergashev. Technology of Obtaining a New Complex-Acting Defoliant // International Journal Of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. - IJARSET (India), Volume 7, Issue 10, OCTOBER 2020. – Pp. 15321-15324.
24. D.A.Ergashev. Interaction Of Components In Aquatic System With The Chlorates And Chlorides Calcium, Magnesium And Acetate Monoethanolammonium // European Journal Of Molecular & Clinical Medicine. Volume 07, Issue 07, 2020, - Pp. 868-874
25. D.A.Ergashev, Sh.Sh.Xamdamova. Production Of A New Cotton Defoliant // Natural Volatiles & Essential Oils. A Quarterly Open Access Scientific Journal. Volume: 8 Issue: 4. Turkey. 2021, -P.p. 8224-8233.
26. D.A.Ergashev, Sh.Sh.Xamdamova. Studying the Interaction of Components in Aqueous systems with Calcium Chlorate, Ethanolamines, Di- and Triethanolamine // NeuroQuantology An Interdisciplinary Journal Neuroscience and Quantum Physics Q3 Neuro Quantology 2022; 20 (5); Pp.1453-1466.
27. Dilmurod A. Ergashev, Shkhida Sh. Khamdamova. Investigation of the Conversion Process of Calcium and Magnesium Chloride Solution with Sodium Chloride. International Journal of Materials and Chemistry 2022, 12(2): 27-31. <https://DOI:10.5923/j.ijmc.20221202.02>. USA.
28. Д.А.Эргашев, Ш.Ш.Хамдамова. “Фандеф-М” дефолиантини олиш технологияси // Фарғона политехника институти Илмий-техник журнали 2022 йил. Т.26, №1. 153-158 бетлар.

29. Д.А.Эргашев, Ш.Ш.Хамдамова. Янги “Фандеф” дефолиантини олишда конверсия жараёнини ўрганиш // Фарғона политехника институти Илмий-техник журнали 2022 йил. Т.26, №3. 183-187 бетлар.
30. D.A.Ergashev, Sh.Sh.Xamdamova. Obtaining a new defoliating composition with physiological activity // Scientific and Technical Journal Namangan Institute of Engineering and Technology. Volume 7 Issue 3, 2022. – Pp.102-110.
31. Д.А.Эргашев, Ш.Ш.Хамдамова. “Фандеф-аъло” дефолиантини сақланишида хлорат ионини ҳамда этанолнинг ҳарорат таъсирида нисбий йўқотишларини ўрганиш // Фарғона политехника институти Илмий-техник журнали 2022. Махсус сон №11. 215-217 бетлар.
32. Хайдаров Г.Ш., Кучаров Х. Исследование водных систем, включающих моноэтаноламин, хлорат натрия, магния, кальция и разработка дефолиантов на их основе //Тез. докл.международн.совещ. «Полимерные препаративные формы химических средств защиты растений, их применение в семеноводстве», посвящ. Празднованию 5-й годовщины Независимости РУз и 660 летия Амира Темура 6-8 ноября. – Ташкент, 1996. –С.20.
33. Тухтаев С., Шаммасов Р.Э., Кучаров Х. Политерма растворимости системы хлорат магния – вода//Докл. АН УзССР – 1984, -№1. – С.31-32.
34. Исмаилова Г.Х., Хасанова В.М. Изучение взаимодействия диэтаноламина с серной кислотой //Журн.неорг.химии. –1983. –Т.28. – вып 10. –С.2463-2465.
35. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Изд.третье, стереотип. - М.:Химия, 1967. –390с.