

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.4

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ
 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O

© 2021 г. Ж. Ш. Бобожонов^а, *, Ж. С. Шукуров^а, А. С. Тогаширов^а, М. Х. Ахмаджонова^а

^аИнститут общей и неорганической химии АН РУз, ул. Мирзо Улугбека, 77-а, Ташкент, 100170 Узбекистан

*e-mail: jamshid_chem@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 02.03.2021 г.

Принята к публикации 03.03.2021 г.

Визуально-политермическим методом исследована растворимость компонентов в системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O в интервале температур от -43.6 до $+50.0^\circ\text{C}$. На фазовой диаграмме разграничены поля кристаллизации льда, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ацетамиприда. Изучено изменение физико-химических свойств растворов, обладающих инсектицидной активностью, в зависимости от соотношения компонентов. Компоненты систем сохраняют свою индивидуальность при совместном присутствии. Результаты исследования систем указывают на возможность получения жидкого дефолианта с инсектицидной активностью.

Ключевые слова: дефолианты, диаграмма растворимости, ацетамиприд, хлорат кальция

DOI: 10.31857/S0044457X21070035

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных химических препаратов наиболее перспективными являются хлорат-содержащие неорганические соединения, которые являются малотоксичными и относительно быстро разлагаются в почве [1–3]. Они положительно влияют на семена урожая и его качество.

Осенью, в период раскрытия коробочек, хлопковая гля может нанести посевам хлопчатника большой ущерб [4–7]. Гля загрязняет волокна хлопка-сырца клейкими сахаристыми выделениями. Такое волокно в процессе хранения загнивает. Выход волокна из загрязненного сырца снижается, затрудняется работа перерабатывающего оборудования, загрязненное волокно обладает меньшей прочностью. Вышеизложенное обуславливает необходимость создания малотоксичных эффективных дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью [8, 9].

Ацетамиприд применяется в качестве инсектицида в борьбе против сосущих вредителей хлопчатника [10, 11], этанол – в качестве растворителя ацетамиприда [12], а также в качестве этиленпродуцента [13, 14]. Проникая в растения, этанол легко превращается в этилен под действием обезвоживающих реагентов и тем самым способствует повышению уровня этилена в растительном организме [15, 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – хлорат кальция, этанол и ацетамиприд. Хлорат кальция получали по обменной реакции плавленого хлористого кальция с хлоратом натрия в среде ацетона по методике [17]. Использовали ацетамиприд марки “х. ч.” с наименованием (E)-N¹-[(6-хлор-3-пиридил)метил]-N²-циано-N¹-метилацетамидин согласно номенклатуре IUPAC [18].

Содержание кальция определяли объемным комплексонометрическим методом [19], содержание хлорат-иона – объемным перманганатометрическим методом (ГОСТ 10483-77), элементный анализ на углерод, азот, водород проводили с помощью аналитических детекторов электронного сканирующего микроскопа (Zeiss EVO MA10) [20].

В работе применяли визуально-политермический [21] (стеклянный ртутный термометр ТН-6 с диапазоном измерения от -30 до $+60^\circ\text{C}$ и спиртовой стеклянный термометр ТЛ-15 с диапазоном измерения от -100 до $+20^\circ\text{C}$) и пикнометрический [22] методы. Вязкость растворов определяли с помощью вискозиметра ВПЖ, рН растворов – на рН-метре FE20 Mettler Toledo, показатель преломления – на рефрактометре ИРФ 454 модели БМ.

Для физико-химического обоснования процесса получения нового класса дефолианта [23], обладающего инсектицидно-активным свойством [24], нами изучена растворимость компо-

Таблица 1. Двойные и тройные узловые точки системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ –[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]– H_2O

Состав жидкой фазы, %			$t_{\text{кр}}, ^\circ\text{C}$	Твердая фаза
$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]	H_2O		
62.4	–	37.6	–6.8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
63.2	7.6	29.2	–1.3	»
63.2	14.8	22.0	6.8	»
62.4	22.4	15.2	14.3	»
61.2	31.2	7.6	27.1	»
58.4	41.6	–	45.2	»
54.8	–	45.2	–27.2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
55.2	8.0	36.8	22.1	»
55.2	8.8	36.0	–22.8	»
54.8	18.0	27.2	–17.5	»
54.0	27.6	18.4	–7.2	»
52.0	38.8	9.2	5.2	»
42.0	58.0	–	37.0	»
45.6	–	54.4	–40.3	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
44.4	11.0	44.6	–41.2	»
40.4	24.0	35.6	–41.4	»
32.4	40.4	27.2	–42.8	»
30.2	44.0	25.8	–43.6	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]
–	1.6	98.4	–1.9	Лед + [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]
10.0	1.8	88.2	–2.2	»
19.2	3.8	77.0	–6.5	»
31.6	13.6	54.8	–18.3	»
33.0	17.6	49.4	–23.4	»
33.0	27.0	40.0	–32.1	»
30.8	41.6	27.6	–41.9	»
27.2	54.6	18.2	–8.3	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + [90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ClN}_4$]
25.6	60.0	14.4	–5.2	»
14.4	85.6	–	1.8	»

ше -20.1°C и концентрации 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда выше 23.2% в системе кристаллизуется чистый ацетамиприд.

Анализ диаграммы состав–рН системы [40% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 60% H_2O]–[90% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 10% $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClN}_4$] показывает, что с увеличением концентрации 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда величина рН растворов уменьшается до 7.02 в двойных точках, отвечающих совместному существованию льда с ацетамипридом. Увеличение концентрации 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда $>17.6\%$ приводит к постепенному повышению рН.

Плотность исследуемой системы монотонно уменьшается от 1.306 до 1.208 г/см³, а вязкость увеличивается от 1.18 до 1.715 мм²/с.

Анализ диаграммы состав–показатель преломления показывает, что показатель преломле-

ния системы повышается до 1.3829 в двойных точках, отвечающих совместному существованию льда с ацетамипридом. Дальнейшее увеличение концентрации 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда приводит к постепенному уменьшению показателя преломления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что в изученной системе не происходит химического взаимодействия между компонентами. Изученная система является системой простого эвтонического типа. Показано, что путем растворения 10%-ного спиртового раствора ацетамиприда в водном растворе хлората кальция можно получить жидкий дефолиант с инсектицидной активностью.

Таблица 2. Физико-химические и реологические свойства системы [40% Ca(ClO₃)₂ + 60% H₂O]–[90% C₂H₅OH + 10% C₁₀H₁₁ClN₄] при температуре 25°C

Содержание компонентов, %		рН	Плотность ρ, г/см ³	Показатель преломления света, n _D	t _{кр} , °С	Вязкость η, мм ² /с
40% Ca(ClO ₃) ₂ + + 60% H ₂ O	90% C ₂ H ₅ OH + + 10% C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄					
100.0	–	7.13	1.306	1.3798	–18.4	1.180
95.2	4.8	7.11	1.302	1.3807	–19.6	1.225
88.0	12.0	7.06	1.294	1.3820	–21.6	1.285
82.4	17.6	7.02	1.288	1.3829	–23.4	1.335
76.8	23.2	7.10	1.281	1.3829	–20.1	1.370
72.0	28.0	7.15	1.276	1.3828	–17.4	1.405
64.0	36.0	7.23	1.264	1.3827	–13.6	1.450
59.2	40.8	7.28	1.260	1.3826	–11.7	1.453
51.6	48.4	7.34	1.250	1.3825	–8.8	1.530
44.8	55.2	7.41	1.240	1.3824	–6.7	1.575
39.0	61.0	7.46	1.232	1.3822	–5.2	1.610
33.6	66.4	7.50	1.223	1.3820	–3.8	1.645
29.0	71.0	7.54	1.221	1.3819	–2.5	1.670
24.7	75.3	7.57	1.224	1.3818	–1.8	1.695
20.0	80,0	7.61	1.208	1.3816	–1.0	1.715

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Toghasharov A.S., Askarova M.K., Tukhtaev S.* // East Europ. Sci. J. Wschodnioeur. Czasop. Nauk. 2016. V. 3. № 8. P. 56.
2. *Тогашиаров А.С., Шукуров Ж.С., Тухтаев С.* Новые дефолианты на основе хлоратов и техногенных отходов хлопкоочистительных заводов. Ташкент: Навруз, 2019.
3. *Хамдамова Ш.Ш., Тухтаев С., Дадамухамедова Н.* // Universum: техн. науки. 2018. Т. 55. № 10. С. 42. <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/6412>
4. *Singh R., Singh G.* // Aphids. Singapore: Springer, 2021. https://doi.org/10.1007/978-981-15-8075-8_3
5. *El-Sherbeni A.E.-H.E.-D., Khaleid M.S. et al.* // Bull. Natl. Res. Cent. 2019. V. 63. P. 57. <https://doi.org/10.1186/s42269-019-0103-0>
6. *Shera P.S., Kumar V., Jindal V.* // Sucking Pests of Crops. Singapore: Springer, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-6149-8_8
7. *Rajendran T.P., Birah A., Burange P.S.* // Pests and Their Management. Singapore: Springer, 2018. https://doi.org/10.1007/978-981-10-8687-8_11
8. *Шукуров Ж.С., Тогашиаров А.С., Аскарова М.К. и др.* Комплексно действующие дефолианты, обладающие физиологически активными и инсектицидными свойствами. Ташкент: Навруз, 2019.
9. *Shukurov Z.S., Askarova M.K., Tukhtaev S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 275. [*Шукуров Ж.С., Аскарова М.К., Тухтаев С.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 2. С. 261.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618020201>
10. *Basit M.* // Phytoparasitica. 2018. V. 46. P. 183. <https://doi.org/10.1007/s12600-018-0659-5>
11. *Anees M., Shad S.A.* // Cotton Production and Uses. Singapore: Springer, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1472-2_11
12. *Xi Zhao, Ali Farajtabar, Hongkun Zhao et al.* // J. Chem. Eng. 2019. V. 64. № 8. P. 3505. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00294>
13. *Veselova S.V., Burkhanova G.F., Nuzhnaya T.V.* // Russ. J. Plant. Physiol. 2016. V. 63. P. 609. <https://doi.org/10.1134/S1021443716050150>
14. *Noreen S., Mahmood S., Faiz S. et al.* // Cotton Production and Uses / Eds. Ahmad S., Hasanuzzaman M. Singapore: Springer, 2020. https://doi.org/10.1007/978-981-15-1472-2_8
15. *Zemlyanskaya E.V., Omelyanchuk N.A., Ermakov A.A. et al.* // Russ. J. Gen. Appl. Res. 2017. № 7. P. 335. <https://doi.org/10.1134/S2079059717030169>
16. *Шарунов С.Я.* Получение дефолиантов на основе хлоратов, 2-бутин-1,4-диола, моноэтаноламина и этилового спирта. Дис. ... канд. тех. наук. Ташкент, 2007.
17. *Набиев М.Н., Шаммасов Р., Тухтаев С. и др.* Способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта А.с. 1143691 СССР // Открытия. Изобретения. 1985. № 9. С. 84.
18. *Мельников Н.Н., Новожилов К.В., Белан С.Р. и др.* Справочник по пестицидам. М.: Химия, 1985.
19. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
20. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений М.: Химия, 1975.
21. *Трунин А.С., Петрова Д.Г.* Визуально-политермический метод. Куйбышев: Куйбышевский политех. ин-т, 1977.
22. *Здановский А.Б.* Галлургия. Л.: Химия, 1972.
23. *Умаров А.А., Кутянин Л.И.* Новые дефолианты: поиск, свойства, применения. М.: Химия, 2000.
24. *Адилов З.Х.* Химия и технология получения хлорат-содержащих дефолиантов, обладающих инсектицидными свойствами. Автореф. дис... канд. тех. наук. Ташкент, 2010.
25. *Boyd C.E.* // Water Quality. Springer, Cham. 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-23335-8_4