

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF OBTAINING THE DEFOLIANT

ISBN: 978-93-90653-23-9

Authored by
Yusupov A.Kh.

Published by
Novateur Publication
466, Sadashiv Peth, M.S.India-411030



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

САМАРКАНДСКИЙ ИНСТИТУТ ВЕТЕРИНАРНОЙ МЕДИЦИНЫ

Юсупов А.Х.

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ДЕФОЛИАНТА**

Монография

Часть - 1

Самарканд – 2021

Юсупов А.Х., Химия и технология получения дефолианта.
Монография., Самарканд., 2021 г. 94 ст.

В монографии обобщен многолетний научный труд автора. В нем описаны дефолианты, широко используемые при сборе хлопка, выращиваемого в Узбекистане, их основные компоненты, а также химические свойства процесса производства дефолиантов и технологии производства дефолиантов. Данная научная работа представляет собой комплексное исследование, посвященное развитию основной технической культуры Республики Узбекистан - хлопководству.

В монографии рассматриваются инновационные стратегии развития хлопководства и производства дефолиантов. Представлена информация об инновационных технологиях механизации своевременной уборки хлопка, выращиваемого в Узбекистане.

Книга предназначена для исследователей, студентов, экономистов и агрономов.

Главный редактор:

Доктор философских наук,

Э.Узаков

Рецензенты:

Кандидат химических наук,

Доцент З.Аминов

Доктор сельскохозяйственных наук,
профессор **Р.Орипов**

Юсупов А.Х., Дефолиант олиш жараёнининг химияси ва технологияси. Монография., Самарқанд., 2021й. - 94 б.

Монографияда муаллифларнинг кўп йиллик илмий ишлари жамланган бўлиб, унда Ўзбекистонда етиштирилаётган пахта ҳосилини йиғиб-териб олишда кенг миқёсда қўлланиладиган дефолиантлар, уларнинг таъсир қилувчи асосий компонентлари ва дефолиант олиш жараёнининг химиявий хусусиятлари ва дефолиант олиш технологияси ёритилган. Ушбу илмий иш Ўзбекистон Республикасининг асосий техник экини, яъни пахтачиликни ривожлантиришга бағишланган комплекс тадқиқот ҳисобланади.

Монографияда пахта етиштириш ва дефолиант ишлаб чиқаришда инновацион ривожланиш стратегияси кўриб чиқилган. Ўзбекистонда етиштирилган пахта ҳосилини ўз вақтида йиғиб териб олишни механизациялаштиришга бағишланган инновацион технология йўналишидаги маълумотлар тақдим этилган.

Китоб илмий ходимлар, талабалар, иқтисодчилар ва агрономларга мўлжалланган.

Маъсул муҳаррир:

Қишлоқ хўжалик фанлари
фалсафа доктори, **Э.Узаков.**

Тақризчилар:

Кимё фанлари номзоди,
доцент **З.Аминов**
Қишлоқ хўжалик фанлари
доктори, профессор **Р.Орипов**

ВВЕДЕНИЕ

Хлопководство в Узбекистане - одна из важнейших отраслей сельского хозяйства. На сегодняшний день первостепенной задачей технического прогресса в хлопководстве является механизированная уборка урожая, в осуществлении которой исключительно важную роль играет предуборочное химическое обезлиствление хлопчатника с помощью дефолиантов. Без этого важного агротехнического мероприятия невозможно достигнуть высокой производительности хлопкоуборочных машин и успеха в хлопководстве на современном этапе возделывания хлопчатника.

Принято постановление Правительства «О мерах по повышению уровня механизации сбора урожая хлопчатника в регионах республики». В соответствии с постановлением, ускорение внедрения механизации сбора урожая хлопчатника будет осуществлено:

на первом этапе (2020–2022 годы) в Джизакской, Кашкадарьинской, Сыр-дарьинской и Ташкентской областях;

на втором этапе (2023–2026 годы) во всех остальных регионах республики.

Постановлением одобрен План мероприятий по повышению механизации сбора хлопчатника и организации производства хлопкоуборочных машин в 2020–2026 годах. Также, предприятиям, входящим в систему АО «Узагротехсаноатхолдинг» разрешено, в порядке исключения:

- закупать комплектующие, сырье и материалы для производства сельскохозяйственной техники, заключать прямые договоры на транспортные услуги и другие услуги без проведения тендеров путем отбора лучших предложений;
- осуществлять уплату НДС с задержкой в 270 дней со дня помещения товаров в таможенный режим выпуска для свободного обращения (ввоза) при импорте комплектующих изделий, сырья и материалов.

Для успешного решения задач по искусственному удалению листьев необходимо иметь концентрированный по действующему веществу высокоэффективные дефолианты, обеспечивающие опадение листьев

хлопчатника до 80-90% за одну обработку при низких нормах расхода, действующие "мягко" на растения, а, следовательно, не влияющие отрицательно на них и не снижающие урожай, качество и масличность семян, а также не приводящие к засорению хлопкового волокна. Кроме того, одним из важных показателей дефолиантов, обуславливающих их широкое практическое применение, является их экологическая безопасность с точки зрения охраны окружающей среды. Для создания новых малотоксичных дефолиантов, отличающихся высокой эффективностью необходимо дешевое и не дефицитное сырье. Потребность в таких дефолиантах в стране составляет более 60-70 тыс. тонн в год.

В настоящее время у нас и за рубежом разработаны и применяется ряд дефолиантов, таких как хлорат магния, хлорат-хлорид кальция, фолекс, бутилкаптакс, дропп и ряд других. Однако, они не удовлетворяют современные требования хлопководства. Это, прежде всего, из-за недостаточной эффективности в различных почвенно-климатических условиях при низких температурах воздуха, "жесткости" действия на растения, высокой токсичности, дефицитности исходного сырья, дороговизны и т.д. Поэтому, это обуславливает необходимость создания новых малотоксичных, дешевых, эффективных и мягкодействующих на растения дефолиантов на основе недефицитного сырья.

Одним из широко применяемым дефолиантом хлоратной группы является хлорат-хлорид кальция, выпускаемый в виде раствора, содержащего $420 \pm 8 \text{ г/дм}^3 \text{ Ca(ClO}_3)_2$, $380 \text{ г/дм}^3 \text{ CaCl}_2$ и не более $45 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$. Однако, этот дефолиант обладает рядом недостатков, затрудняющих применение его для дефолиации на больших площадях. Главными из них является невысокая эффективность, "жесткость" действия на растения, неудобство транспортировки и хранения жидкого препарата. Кроме того, низкое содержание действующего вещества, наличие балластных солей хлоридов натрия и кальция приводит к высоким нормам расхода (24-30 кг/га) препарата и засолению почв. Поэтому, снижение "жесткости" действия, повышение

эффективности хлорат-хлорида кальция и разработка на их основе сухого, более концентрированного по действующему веществу малотоксичного дефолианта является одним из актуальных вопросов хлопководства.

В этом аспекте определенный интерес представляет разработка способов получения дефолианта на основе хлората и хлорида кальция и широко доступного азотного удобрения - карбамида /1-5/. При этом, наличие удобрений в составе дефолианта позволяет уменьшить его норму расхода, снизить "жесткость" действия и повысить дефолирующую активность, а также является дополнительной внекорневой подкормкой, способствующей лучшему и усиленному оттоку питательных элементов в плодовые органы, в результате чего повышается урожайность хлопчатника, его сортность, масличность семян и улучшается качество хлопка-волокна.

Следует отметить, что в литературе отсутствуют достаточные данные о химизме взаимодействия компонентов в сложной взаимной водной системе, включающей мочевины, хлорат и хлорид кальция и натрия, которые могли бы послужить теоретической основой получения эффективного малотоксичного дефолианта.

В свете вышеизложенного, целью настоящей работы явилось - создание физико-химических основ и технологии получения малотоксичного, высокоэффективного дефолианта на основе карбамида, хлората и хлорида кальция.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

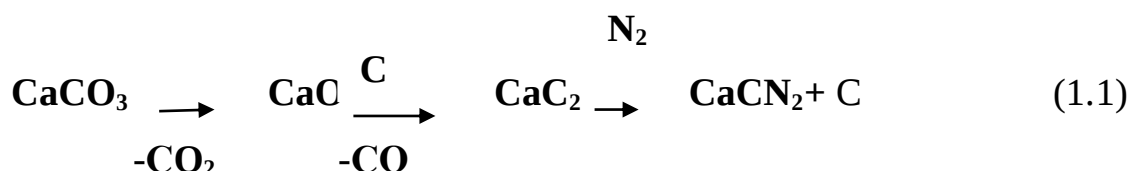
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ДЕФОЛИАЦИИ И ДЕСИКАЦИИ

ХЛОПЧАТНИКА

I.1. Характеристика основных видов дефолиантов и десикантов хлопчатника

Цианамидные препараты. К этой группе дефолиантов относятся цианамиды кальция, натрия и свободный цианамид.

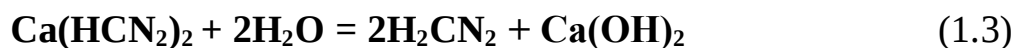
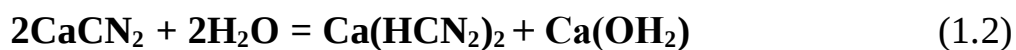
Цианамид кальция - белое кристаллическое вещество, мало растворимое в воде. При 25°C в 1 литре воды растворяется 25 г цианамида кальция. Для дефолиации хлопчатника используют технический цианамид кальция, получаемый азотированием карбида кальция при высоких температурах в присутствии катализатора - плавикового шпата ($\text{CaCl}_2 + \text{CaF}_2$) /4,5/ по следующей схеме



Полученный продукт представляет собой порошок темно-серого или черного цвета с содержанием 62-65% CaCN_2 (17-23% цианамидного азота), 13-14% CaO , 2-3% CaC_2 и 9-13% свободного углерода.

В настоящее время существует ряд бескарбидных методов получения цианамида кальция, заключающийся во взаимодействии кальций содержащих продуктов с мочевиной, цианистым водородом, аммиаком, природным газом, которые являются более прогрессивными и позволяют получить продукт с высоким содержанием цианмидного азота (30-34%) /6-13/.

Обработка хлопчатника цианамидом кальция проводится опыливанием при наличии достаточного количества росы. Действующим началом препарата, вызывающим опадение листьев, является свободный цианамид, образующийся в результате гидролиза цианамида кальция росы /14, 15/.



В зависимости от почвенно-климатических условий норма расхода цианамидка кальция составляет 25-60 кг/га. Обязательное наличие на листьях росы при использовании цианамидка кальция. Ввиду его применения и явилось поводом для изыскания новых эффективного применения препарата в бесросных условиях.

Предлагалось комбинированное опыливание хлопчатника цианамидом кальция с опрыскиванием водой, а также 40%-ным раствором водного нитрата кальция /16, 17/. Однако, в практике такая значительно усложняет и затрудняет проведение дефолиации, увеличивает расход препаратов до 200-250 кг/га, снижает урожаи и увеличивает себестоимость обработки на единицу посевов хлопчатника.

Хорошими дефолирующими свойствами обладает гидроцианамид - натрия. Последний поступает в листья хлопчатника быстрее, чем ланамид кальция, что послужило основанием для применения цианамидка кальция вместе с кремнефтористым натрием в соотношении 2:1, при котором образование гидроцианамидка натрия происходит более полно /18-21/. Но практика показала, что процесс приготовления рабочих препаратов сложный и трудоемкий.

Дзержинским филиалом ГНАП было предложено использовать для дефолиации хлопчатника стабилизированный борной или серной кислотой 40%-ный раствор свободного цианамидка. Опытные партии этого препарата выпускались в течение ряда лет на Навоийском П/О "Азот" и проведены широкие производственные испытания /22-23/.

Цианамид - бесцветное, расплывающееся на воздухе хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество с температурой плавления 43°C. Раствор свободного цианамидка не теряет дефолирующую активность при отсутствии росы, превосходит цианамид кальция по эффективности и более удобен в применении. Однако, раствор свободного цианамидка обладает

рядом недостатков, препятствующих его внедрению в хлопководство. Главным из них является трудность хранения препарата из-за нестабильности цианамидов, особенно, в условиях Средней Азии. В нейтральной, слабокислой, слабощелочной средах самопроизвольно протекает реакция превращения цианамидов в дициандиамиды - вещества, не обладающие дефолирующей активностью.

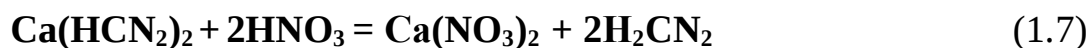


В достаточно кислых и щелочных растворах цианамид может превращаться в мочевины.



В связи с этим, из-за низкой стабильности препарата производство его не было организовано.

Препарат ЦАКС, разработанный Институтом химии АН РУз на основе цианамидов кальция, представляет собой бесцветную жидкость с содержанием 6,0-6,2% свободного цианамидов и 12,0-12,3% нитрата кальция. Способ получения его заключается в предварительном гидролизе технического CaCN_2 с получением в фильтрате кислой его соли $\text{Ca}(\text{HCN}_2)_2$ по реакции (1.2) и последующей нейтрализации раствора азотной кислотой до $\text{pH} = 4,5-5,5$.



В течение ряда лет опытная партия дефолианта ЦАКС выпускалась на Чирчикском П/О "Электрохимпром" и проводились производственные испытания на хлопчатнике. Установлена высокая дефолирующая активность и "мягкость" действия ЦАКС на растения, напоминающие по физиологическим признакам естественный листопад /24/.

В связи с низким содержанием действующего вещества препарата и его недостаточной стабильностью, особенно в летний период, неудобство транспортировки и хранения, а также из-за отсутствия необходимого количества исходного сырья производство ЦАКС не было организовано.

Хлораты щелочных и щелочноземельных металлов. Наиболее распространенными дефолиантами неорганического происхождения являются соли хлорноватой кислоты - хлораты, которые относятся к препаратам "жесткого" действия, вследствие чего могут применяться как для дефолиации, так и для десикации хлопчатника /25-32/. Активное дефолирующее действие хлоратов можно объяснить сильными окислительными свойствами этих соединений. По поглощаемости влаги соли хлорноватой кислоты можно делить на две группы: негигроскопические соли, которые под воздействием воздуха не поглощают влаги до известного предела (хлораты натрия и калия) и сильно гигроскопические соли, благодаря поглощению влаги воздуха превращаются в расплывающуюся массу (хлораты кальция и магния).

В сельском хозяйстве нашли широкое применение хлораты натрия, магния и хлорат-хлорид кальция. Другие препараты из числа хлоратов - хлорат бария и алюминия мало исследованы и для дефолиации или десикации не используются /31, 33/.

Хлорат натрия применяется как гербицид сплошного действия. В хлопководстве США он используется в качестве дефолианта и десиканта /34-37/. Это бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 248-250 °C /38/, обладающее высокой растворимостью: 82 мас. части препарата растворяются в 100 мас. частях холодной воды /39/. Хлорат натрия обладает высокой взрывоопасностью. В жаркие дни при малой влажности воздуха (ниже 40%) быстро выделяется кислород, содержащийся в NaClO_3 , который увеличивает способность к воспламенению /20/. Для устранения этого недостатка хлорат натрия применяют с добавками различных гигроскопических соединений CaCl_2 , MgCl_2 и т.д. /40/.

В хлопководстве США широко применяются дефолианты в виде смесей, содержащих 40% хлората натрия, 11% тетрабората натрия, 45% пентабората натрия и 4% воды /41/.

В СоюзНИХИ испытан хлорат-пентаборат натрия, в качестве дефолианта хлопчатника, представляющий собой белый сыпучий мелкокристаллический

порошок с содержанием 40% хлората натрия и 60% пентабората натрия, быстро растворимый в воде. Хлорат-пентаборат натрия, как и хлорат магния, активно поглощается листьями и вызывает быстрое и обильное их опадение. Оптимальная норма расхода хлорат-пентабората натрия для дефолиации хлопчатника - 10-15 кг/га /40/.

В хлопководстве СССР нашли широкое применение хлорат магния, выпускаемый в производстве в виде шестиводной соли $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с содержанием 58-60% основного вещества. Химически чистый шестиводный хлорат магния представляет собой бесцветное кристаллическое вещество в виде длинных ромбических игл или листочков. Относительная плотность 1800 кг/м³.

Хлорат магния хорошо растворим в воде, очень гигроскопичен и притягивает влагу при относительной влажности воздуха ниже 25%. Препарат не взрывоопасен, малотоксичен для теплокровных, ЛД₅₀ - 3400-6700 мг/кг.

Дефолиант не обладает системным действием и вызывает опадение только тех листьев, на которые был нанесен в достаточном количестве /42-44/.

Хлорат магния эффективен при нормах расхода 12-14 кг/га с ярко выраженным "жестким" дефолирующим действием, которое проявляется в быстром обезвоживании тканей листа. Дефолирующее действие его проявляется уже через 2-3 дня после обработки. Соединение способствует ускорению раскрытия коробочек.

Хлорат-хлорид кальция - светло-желтая жидкость, содержащая 428 ± 8 г/см³ хлората кальция. Действующим началом этого дефолианта является $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ /45, 46/. Хлорат-хлорид кальция хорошо растворим в воде, достаточно стабилен, гигроскопичен, малотоксичен. ЛД₅₀ для мышей - 1112 мг/кг.

Хлорат-хлорид кальция по характеру действия на листья хлопчатника напоминает хлорат магния, эффективен в росных и безросных условиях разных зон /47-49/, но отличается более замедленным действием.

Применение хлорат-хлорида кальция в дозах 24-30 кг/га вызывает опадение листьев хлопчатника выше 70%, прирост раскрытых коробочек через

12 дней более 30%. По влиянию на урожай, технологические свойства волокна, по условиям применения и физиологической активности хлорат-хлорид кальция не отличается от хлората магния. Однако, низкое содержание действующего вещества в препарате, большая гектарная норма расхода, а также коррозионное свойство препарата делает его неудобным при транспортировке, хранении и применении. Поэтому потребление хлорат-хлорида кальция в сельском хозяйстве ограничено.

Препараты серии УДМ

Институтом химии АН РУз предложено использовать для дефолиации и десикации хлопчатника смеси на основе хлората магния, хлорат-хлорида кальция и минеральных удобрений - аммофоса, карбамида, кальциевой и аммиачной селитры, которые получили название "препараты серии УДМ". Установлено, что они по своей эффективности превосходят действие чистых хлоратов. При применении их наблюдается "мягкое" действие препарата на растения и обильное опадение листьев хлопчатника, отсутствие ожогов коробочек /3, 50, 51/.

В связи с этим, решением Президиума Государственной комиссии от 2 декабря 1980 года "препараты серии УДМ" рекомендованы для дефолиации и десикации хлопчатника. В настоящее время эти препараты широко применяются для дефолиации и десикации хлопчатника в хлопкосеющих республиках Союза ССР.

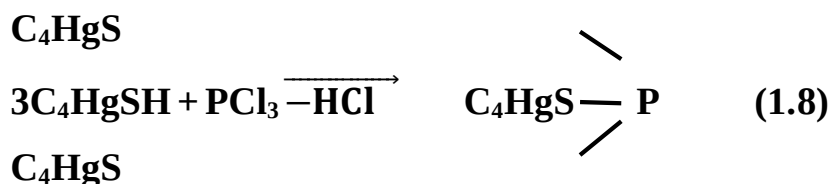
Фосфорорганические препараты. Для дефолиации хлопчатника большой интерес представляют производные фосфористой, фосфорной и тиофосфорной кислот.

Установлена высокая дефолирующая активность дибутилдитиофосфата калия, получаемого взаимодействием бутилового спирта с пентасернистым фосфором с последующей нейтрализацией образующихся кислот /52/. Препарат обладает комбинированным действием: сначала вызывает подсыхание листьев, а затем - опадение. При норме расхода 15-20 кг/га

дибутилдитиофосфат калия на 5-й день после обработки происходит 90% опадение листьев хлопчатника /48/.

Широкое применение в хлопководстве для дефолиации получил трибутилтретиофосфит под названием "фолекс" или "мерфос", который представляет собой светлую маслянистую жидкость. Фолекс (концентрат эмульсии с содержанием 70% действующего вещества трибутилтретиофосфита) 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 /53-58/.

Основным способом получения фолекса является реакция взаимодействия н-бутилмеркаптана с треххлористым фосфором /59-60/.



Более активным дефолиантом оказался S, S, S -трибутилтретиофосфат, выпускаемый в США под названием "ДЕФ", а ранее в СССР - бутифос. Отечественный препарат разработан в 1959 году. Бутифос $(\text{C}_4\text{HgS})_3\text{PO}$ представляет собой светло-желтую жидкость с неприятным запахом, температура кипения 154°C при 0,5 мм. рт. ст., плотность 1530 кг/м³. В воде практически не растворяется, но хорошо растворяется в органических растворителях /61/. Бутифос получают различными способами. Одним из них является окисление трибутилтретиофосфита кислородом воздуха при 110°C /60/.

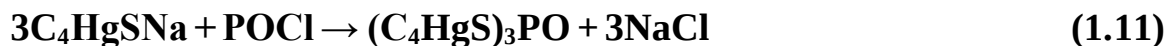


Другой способ основан на взаимодействии н-бутилмеркаптана с хлорокисью фосфора в присутствии оснований, в частности, пиридина /62, 63/.



Возможно получение его из хлорокиси фосфора и бутилмеркаптида

натрия по реакции /64/.

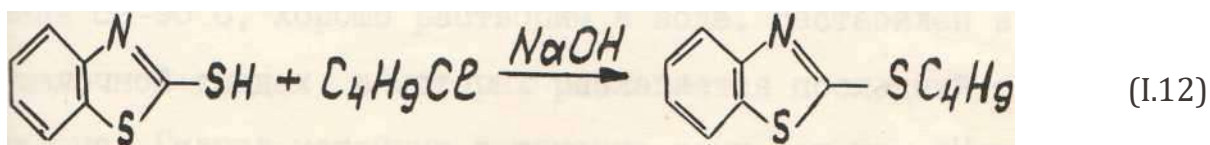


Существует две препаративные формы бутифоса: 70% концентрат эмульсии в виде жидкости светло-коричневого цвета, смешиваемой с водой в любых соотношениях, и 70% масляный раствор в виде густой жидкости коричневого цвета, растворимый в минеральных маслах, который в присутствии смачивателя ОП-10 или ОП-7 может эмульгироваться. Обе препаративные формы имеют резкий неприятный запах и высокотоксичны.

Многолетние испытания бутифоса на хлопчатнике в качестве дефолианта показали, что он достаточно эффективен лишь для средневолокнистых сортов хлопчатника при норме расхода 2,5-3,0 кг/га 65, 69/. Существенным недостатком его является высокая токсичность, неприятный запах и повышенная летучесть в условиях жаркого климата Средней Азии. Он чрезвычайно опасен для людей и окружающей среды. ЛД₅₀ для крыс - 225-500 мг/кг, ПДК в воздухе рабочей зоны - 0,2 мг/м³. На обработанных полях запах бутифоса удерживается 6-8 суток. В связи с этим, Министерство здравоохранения СССР вынесло постановление "О запрещении применения и производства бутифоса" от 4 марта 1987 г № 1/87 /70/.

Другие органические дефолианты и десиканты

Бутилкаптакс - бесцветная маслянистая жидкость, температура кипения 162-163°C, практически не растворим в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях. Его получают реакцией 5утилхлорида с каптаксом в присутствии NaOH при повышенном давлении и температуре /71/.



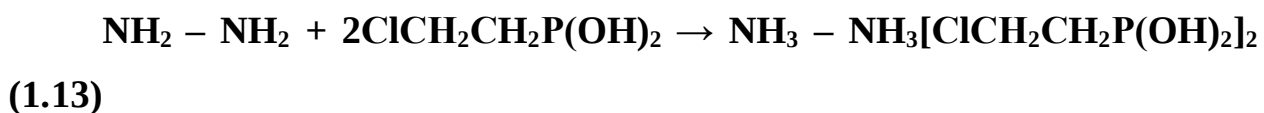
Препарат относится к среднетоксичным пестицидам. ЛД₅₀ для крыс 1300 мг/кг. ПДК в воздухе рабочей зоны - 2 мг/м³. Изучение дефолирующей активности препарата на хлопчатнике показало, что он эффективен на

тонковолокнистых сортах хлопчатника при норме расхода 10 кг/га. При этом опадение листьев составляет 50-60%.

Бутилкаптакс рекомендовано применять совместно с хлоратом магния (в дозах по 5 кг каждого препарата на 1 га) для дефолиации тонковолокнистых сортов хлопчатника /61/.

Этрел - действующим началом препарата является 2-хлорэтилфосфовая кислота – $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{OH})_2\text{O}$, представляющая собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 74-75 С, хорошо растворяется в воде. Препарат выпускается в США в виде раствора, имеющего рН-3,0 с содержанием 52% действующего вещества. Этрел относится к малотоксичным пестицидам. ЛД₅₀ для экспериментальных животных составляет 3000-4200 мг/кг. В качестве дефолианта этрел используется при норме расхода 6-10 кг/га /61, 72, 73/. Механизм действия этрела состоит в выделении в растительных тканях, ускоряющего формирование отдельительного слоя на листовых черешках (цитоплазма растений имеет рН более 4). Изучение дефолирующей активности этрела показало, что он в 2,0-2,5 раза действует быстрее, чем бутифос на формирование отдельительного слоя. Кроме того, он эффективен как для средневолокнистых, так и для тонковолокнистых сортов хлопчатника /74/.

Гидрел - Бис (2-хлорэтилфосфонат гидразиния) - отечественный препарат, разработанный на основе 2-хлорэтилфосфоновой кислоты. Гидрел - белое кристаллическое вещество с температурой плавления 89-90°С, хорошо растворим в воде. Нестабилен в нейтральной и щелочной средах, в которых разлагается последний с выделением этилена. Гидрел устойчив в течение двух лет при рН не более 2,8. Препарат выпускается в виде 50 и 40%-ного водного раствора. Гидротел относится к группе малотоксичных пестицидов. ЛД₅₀ для экспериментальных животных 2500 мг/кг. Норма расхода препарата в качестве дефолианта хлопчатника 6-10 кг/га /75/., получают его взаимодействием гидразина с 2-хлорэтилфосфоновой кислотой.



Дропп. – N - (1,2,3 - тиadiaзол-5) – N - фенилмочевина. Это белое кристаллическое вещество с температурой плавления 213°C. Плохо растворим в воде (10 мг/л), хорошо растворяется в диметилсульфоксиде и диметилформамиде (до 500 г/л). Препарат выпускается в виде 50% сыпучего порошка, относится к группе малотоксичных пестицидов, ЛД₅₀ для крыс - 4000 мг/кг. Препарат рекомендован для дефолиации тонковолокнистых сортов хлопчатника. При норме расхода 0,2-0,5 кг/га он вызывает почти полное опадение листьев /76/.

1.2. Химические и физико-химические основы получения хлоратов щелочных и щелочно-земельных металлов

Соли хлорноватой кислоты - хлораты натрия, калия, магния и кальция являются наиболее распространенными дефолиантами и десикантами неорганического происхождения, используемые в хлопководстве /33, 40, 47, 48, 55, 56, 77/.

Другие соли хлорноватой кислоты - хлораты бария, алюминия, железа и другие малоэффективны в качестве дефолианта, что явилось причиной ограничения их применения в хлопководстве.

Хлораты натрия и калия, в основном, производятся химическим и электрохимическим способом. Сущность химического способа заключается в хлорировании известкового молока или растворов щелочей с последующей обработкой полученного раствора хлората /78, /79/.

Производство хлората калия известковым способом осуществляется в две стадии получением раствора хлорат-хлорида кальция хлорированием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на первой стадии по реакции



На второй стадии раствор концентрируют при 70°0 до удельной массы 1420 кг/м³ и обрабатывают горячим раствором хлористого калия.



Хлорат калия выделяют из реакционной массы охлаждением раствора.

Производство хлората натрия известковым способом аналогично получению хлората калия /79/. Отличие лишь в том, что на второй стадии после частичного выделения шестиводного хлорида кальция охлаждением до $-10 \div -12^\circ\text{C}$ хлорат кальциевый раствор обрабатывают горячим раствором сульфата натрия.



При этом сульфат натрия также реагирует с оставшимся в растворе хлоридом кальция с образованием гипса и хлорида натрия



Хлорат натрия выделяют охлаждением концентрированного до удельной массы 1500 кг/м^3 маточного раствора.

В настоящее время хлорат натрия преимущественно получают электрохимическим окислением водных растворов поваренной соли с выпаркой и без выпарки растворов /80/.

В первом случае на электролизер подается исходный электролит с содержанием $280 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, $40\text{-}80 \text{ г/дм}^3 \text{ NaClO}_3$.

Для предотвращения катодного восстановления в раствор добавляют $3\text{-}6 \text{ г/дм}^3$ бихромата натрия. Состав электролита на выходе из каскада электролизеров соответствует $350\text{-}375 \text{ г/дм}^3 \text{ NaClO}_3$, $100\text{-}120 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ и $3\text{-}4 \text{ г/дм}^3$ активного хлора. Хлорат натрия получают кристаллизацией раствора, выпаренного до концентрации NaClO_3 $900\text{-}950 \text{ г/дм}^3$ и NaCl $80\text{-}90 \text{ г/дм}^3$. Выход хлората по току $70\text{-}85\%$.

В случае получения хлората натрия без стадии выпарки на каскад электролизеров подается более концентрированный электролит, содержащий $200 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, $340 \text{ г/дм}^3 \text{ NaClO}_3$, $3\text{-}6 \text{ г/дм}^3$, который после электролиза выходит с составом $100\text{-}120 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, $500\text{-}550 \text{ г/дм}^3 \text{ NaClO}_3$, $3\text{-}6 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $3\text{-}4 \text{ г/дм}^3$ активного хлора. Раствор имеет pH $6\text{-}7$, выход хлората по

току 80-83%. Аналогичным образом хлорат калия получают из хлористого калия /80/. Однако, электрохимический метод получения хлората калия оказался не рентабельным из-за низкой растворимости его в воде. В связи с этим, хлорат калия в настоящее время получают преимущественно из хлората натрия и хлорида калия по обменной реакции



Хлораты натрия и калия можно получать также хлорированием соды и растворов соответствующих едких щелочей /79-81/. Хлораты натрия и калия имеют ряд недостатков, ограничивающих их широкое применение в хлопководстве. Они огне-взрывоопасны, обладают высокими окислительными свойствами и при дефолиации вызывают ожоги листьев, коробочек хлопчатника. Поэтому, в последнее время широко используют более гигроскопичные и пожаробезопасные соли хлорноватой кислоты - хлораты магния и кальция.

Имеются различные методы получения хлората магния. Его легко получают при обменных реакциях сульфата и хлорида магния с хлоратом натрия.



Реакция проходит более полно в среде ацетона, чем в воде. При этом облегчается выделение из смеси хлората магния /82/. При получении небольших количеств хлората магния представляет интерес хлорирование водных суспензий гидроокиси магния по реакции



В промышленности хлорат магния получают взаимодействием хлората натрия с $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в расплаве /83-85/. Твердый кристаллический продукт, содержащий $60 \pm 2\%$ шестиводного хлората магния, получается при 100%-ном использовании исходного сырья. Технологический процесс производится в периодическом режиме и состоит из следующих стадий:

- получение плава бишофита $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

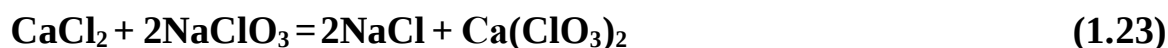
- загрузка в плав бишофита хлората натрия с получением плава хлорат-магниевое дефолианта;
- кристаллизация или чешуирование продукта;
- расфасовка и упаковка продукта;
- очистка сточных вод;

Бишофит расплавляют в специальных эмалированных плавильниках, снабженных мешалкой и паровой рубашкой, куда подается расчетное количество хлората натрия. Температура смеси поддерживается в пределах 110-120°C. В результате обменной реакции получают хлорат магния.



После отдувки избытка влаги расплав дефолианта из реактора сливается в поддон барабанного кристаллизатора, охлаждаемого рассолом с температурой -124- -15°C. На вращающемся барабане продукт кристаллизуется в виде пленки и срезается ножом. Срезанные пластинки или чешуйки хлорат-магниевое дефолианта упаковываются в бумажные мешки. По данному способу хлорат-магниевый дефолиант выпускается на Ферганском П/О "Азот".

Другой дефолиант хлоратной группы - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, получают обменной реакцией между хлоридом кальция и хлоратом натрия в ацетоновой среде /86/.



Основное количество хлората кальция получают хлорированием известкового молока по реакции (1.14) /78/. В образующейся смеси весьма затруднительно отделение хлората кальция от хлористого кальция из-за хорошей растворимости их в системе $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ этим, хлорат кальция выпускается под товарным названием хлорат-хлорид кальциевый дефолиант в виде раствора.

Существуют различные способы получения хлорат-хлорид кальциевый дефолианта. Его получают хлорированием $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с последующим

частичным осаждением избытка хлористого кальция твердой кальцинированной содой /45, 78, 79/, отдельным или последовательным хлорированием содового раствора и известкового молока /46/. Другой способ основан на хлорировании смеси известкового молока с едким, хлоратом и хлоридом натрия /88/.

В настоящее время хлорат-хлорид кальциевый дефолиант получается содово-известковым методом путем отдельного хлорирования содового раствора и известкового молока с последующим смешением хлоратных щелоков в определенном соотношении. Технологический процесс состоит из следующих основных стадий:

- приготовление и хлорирование известкового молока и содового раствора;
- обезвреживание хлорат-кальциевых и натриевых щелоков;
- смешивание и фильтрация хлоратных щелоков;
- упаривание хлоратных щелоков и отделение хлористого натрия.

Хлорирование известкового молока, являющейся основной стадией процесса, протекает в две стадии. Первая стадия хлорирования ведется при температуре не выше 50°C. Процесс протекает растворением хлора в воде и его гидролизом



Взаимодействие продуктов этой реакции с Ca(OH)_2 приводит к образованию хлорида и гипохлорида кальция



После прореагирования всего количества известкового молока с хлором создается слабокислая среда, благоприятная для окисления гипохлорита кальция хлорноватистой кислотой до хлората кальция

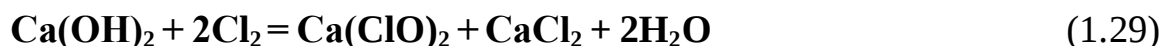


Образующийся HCl , в свою очередь, может реагировать с гипохлоритом

кальция с образованием хлорноватистой кислоты, которая в дальнейшем окисляет новое количество



Первая стадия хлорирования продолжается до тех пор, пока в системе не останется не прореагировавший Ca(OH)_2 по суммарному уравнению



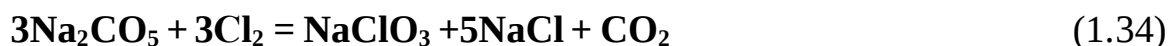
На второй стадии процесса происходит скачкообразный переход гипохлорита в хлорат, который сопровождается повышением температуры раствора (до 90°C), парообразованием и служит признаком окончания реакции хлорирования



Процесс хлорирования содового раствора осуществляется в три стадии при температуре $65-90^\circ\text{C}$ на основе следующих реакций:

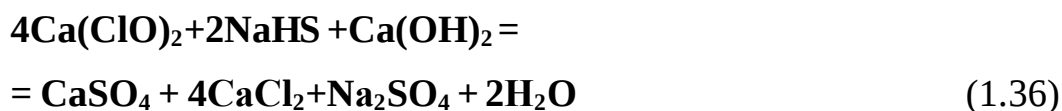


Суммарный процесс хлорирования описывается уравнением



Хлорирование содового раствора в отличие от известкового молока протекает практически без проскока и теплового эффекта.

Хлорат-кальциевый и натриевый щелоки после хлорирования содержат незначительное количество растворенного хлора и неразложившихся гипохлоритов натрия и кальция, которые обладают повышенными коррозионными свойствами. Поэтому хлоратные щелоки, содержащие NaClO и Ca(ClO)_2 , перед смешиванием обезвреживаются. В качестве восстановителя используют сульфиды или гипосульфиды натрия.





Обезвреженные хлорат-кальциевые и натриевые щелоки смешиваются до соотношения $\text{ClO}_3^- / \text{Cl} = 1,05 \div 1,25$ и после отделения от шлама подаются в выпарной аппарат. Упаривание щелоков ведется под вакуумом (при 400 мм. рт. ст.) в две стадии с промежуточным выводом хлористого натрия до массовой концентрации хлората кальция не менее 420 г/дм³. Раствор со второй стадии выпарки после фильтрации представляет собой готовый продукт светло-желтого цвета, содержащий 428±8 г/дм³ $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 380 г/дм³ CaCl_2 и не более 45 г/дм³ NaCl .

Описанным способом хлорат-хлорид кальциевый дефолиант выпускается на Усольском П/О "Химпром". Однако, получаемый хлорат-хлорид кальциевый дефолиант обладает рядом недостатков, главными из них являются невысокая эффективность, большие нормы расхода препарата, низкое содержание действующего вещества и "жесткость" действия на растение. При применении хлорат-хлорид кальциевого дефолианта, так как и хлорат магниевого, растения сильно высушиваются, образуется большое количество сухих, не опавших листьев, ожоги верхних молодых коробочек. Это снижает урожай хлопка-сырца, засоряет и, соответственно, ухудшает качество волокна и масличность семян /89/. Кроме того, неудобство транспортировки и хранения жидкого хлорат-хлорида кальция затрудняет применение его для дефолиации на больших площадях. В связи с этим, необходимо разработать сухой и более концентрированный по действующему веществу дефолиант на основе хлората и хлорида кальция, исследовать пути снижения "жесткости" его действия на растения и повышения эффективности.

С целью повышения эффективности дефолиантов и снижения "жесткости" их действия на хлопчатник установлена возможность совместного применения минеральных удобрений с дефолиантами. Выяснено, что добавка к растворам хлората магния и хлорат-хлорида кальция сульфата

аммония, суперфосфата значительно повышает эффективность дефолиантов /20, 89, 90/. При этом опадение листьев хлопчатника на 10-17% выше по сравнению с дефолиантами без добавок. Наилучшие результаты получены при комбинировании цианамида и нитрата кальция /16/, хлорат содержащих дефолиантов с аммофосом, карбамидом, кальциевой и аммиачной селитрой /2, 3, 50, 51, 91 99/.

Совместное применение хлорат содержащих дефолиантов с минеральными удобрениями значительно ускоряет и усиливает действие основного препарата. Одновременно удастся снизить нормы расхода дефолианта, положительно изменить характер их действия на хлопчатник.

Одним из широко распространенных и доступных азотных удобрений является карбамид, применение которого совместно с хлорат- хлорид кальциевым дефолиантом значительно усиливает эффективность, снижает нормы расхода и "жесткость" действия на растения последнего /2, 3/.

Поэтому, разработка сухого и более концентрированного по действующему веществу малотоксичного и высокоэффективного дефолианта на основе карбамида, хлората и хлорида кальция является весьма актуальной задачей, требующей своего решения.

1.3. Физико-химическое исследование систем, включающих мочевины, хлораты и хлориды натрия и кальция

Следует отметить, что для физико-химического обоснования процесса получения высокоэффективного дефолианта на основе карбамида, хлората и хлорида кальция и натрия необходимо исследовать растворимость сложных взаимных водных систем Ca^{2+} , $\text{Na}^+ // \text{Cl}^-$, $\text{ClO}_3^- - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$.

В литературе имеются некоторые сведения о растворимости в отдельных системах, составляющих вышеуказанные сложные системы. Поведение мочевины в тройной системе $\text{NaCl} - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ изучено визуально-политермическим и изотермическим методами при 30°C. Установлено образование инконгруэнтно растворимого соединения состава $\text{NaCl} * \text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$ 100%.

Хлорид кальция с мочевиной образует ряд комплексов разного состава. По данным /101/ между хлоридом кальция и мочевины в водных растворах образуется гидратированное соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вискозиметрическое и рефрактометрическое исследования водных растворов хлоридов кальция и мочевины указывают на наличие ряда соединений $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ($n = 1, 2, 3, 4$) /102/.

Авторы работы /103/, изучая системы $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ методами плотности, вязкости и электропроводности утверждают, что соединение подобного состава образует с мочевиной все галогениды кальция, а хлорид кальция образует еще $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Исследованием этой системы при 30°C установлено два соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /100/. При 29,9°C исходная соль $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ подвергается обезвоживанию, по-видимому, мочевины ускоряет процесс дегидратации шестиводного хлорида кальция, вследствие чего при этой температуре в системе кристаллизуется $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Гетерогенное равновесие в тройной системе хлорат натрия - мочевины - вода исследовано визуально-политермическим методом от -25,2 до 120°C /104/. Диаграмма растворимости системы характеризуется наличием трех полей, соответствующих кристаллизации исходных компонентов. В системе наблюдается взаимное высаливающее действие компонентов, возрастающее с ростом температуры. Изучением этой системы изотермическим методом при 25°C установлено образование инконгруэнтно растворимого соединения состава $\text{NaClO}_3 \cdot 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ /105/. Вероятно, здесь имеет место медленное установление равновесия, связанное с образованием этого соединения. Поэтому, при изучении системы визуально-политермическим методом образование его не происходило в связи с не достижением истинного равновесия вследствие быстрой кристаллизации твердых фаз при охлаждении.

Система хлорат кальция - мочевины - вода изучена от -45,6 до 120°C /106/. Установлено образование конгруэнтно растворимого соединения $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Тройная водная система из хлоридов натрия

и кальция, исследованная визуально-политермическим и изотермическим методами в широком интервале температур, относится к простому эвтоническому типу /107, 108/. Наблюдается высаливающее действие хлорида кальция на **NaCl**, которое возрастает с повышением температуры

Растворимость в системе хлорид натрия - хлорат натрия - вода рассмотрена рядом авторов в интервале температур $-26,2 \div 100^\circ\text{C}$ /80, 109-111/. Система простого эвтонического типа без образования твердых растворов и новых химических соединений на основе исходных компонентов. Особенностью диаграмм растворимости является то, что ветвь кристаллизации хлорида натрия заметно расширяется при возрастании температур, а протяженность ветви кристаллизации натрия уменьшается. Компоненты системы оказывают высаливающее действие друг на друга. Благодаря хорошей растворимости в данной системе хлорат натрия понижает растворимость хлорида натрия в большей степени, чем последний - растворимость хлората натрия.

Система **CaCl₂ - Ca(ClO₃)₂ - H₂O**, являющаяся составной частью четверной системы **Ca(ClO₃)₂ - CaCl₂ - CO(NH₂)₂ - H₂O**, исследована изотермическим методом при температурах 0, 20, 25 и 55°C /80, 87/. Установлено, что в равновесии с насыщенными растворами находятся лишь исходные соли с различной степенью гидратности.

Из приведенного выше краткого обзора следует, что физико-химические системы, включающие мочевины, хлораты и хлориды натрия и кальция, изучены недостаточно.

Не рассмотрен механизм взаимодействия компонентов в пятерной взаимной системе заставляющих четверных систем. Для нахождения границ полей кристаллизации солей в указанных системах и разработки физико-химических основ получения дефолианта необходимы данные по растворимости при различных концентрациях реагирующих компонентов в широком интервале температур. Исследование этих вопросов представляет значительный теоретический и практический интерес, так как позволяет

познать химизм реагирующих компонентов, выяснить оптимальные технологические параметры получения, применения, условия хранения дефолиантов на базе этих соединений и их комплексов.

В связи с вышеизложенным, для разработки физико-химических сенов и технологии эффективного дефолианта на основе карбамида, хлората и хлорида кальция и натрия были поставлены следующие задачи:

Исследовать растворимость тройных и четверных водных систем из мочевины, хлората и хлорида кальция при 12, 20, 30°C;

- исследовать взаимную растворимость в воде мочевины, хлоратов и хлоридов натрия и кальция в широком температурном и концентрационном интервалах;
- комплексом методов физико-химического анализа идентифицировать и охарактеризовать физико-химические свойства образующихся в системах соединений;
- определить оптимальные технологические параметры и разработать технологию получения дефолианта на основе карбамида, хлората и хлорида кальция;
- изучить физико-химические свойства полученного дефолианта;
- дать оценку агрохимической и экономической эффективности, а также эколого-токсикологической характеристики полученного дефолианта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методы химического и физико-химического анализа

Изучение растворимости водно-солевых систем проводили визуально-политермическим и изотермическим методами /112, 113/.

Сущность визуально-политермического метода заключается в визуальном наблюдении за температурой появления первых кристаллов при равномерном охлаждении и непрерывном перемешивании растворов. Прибором для определения растворимости служит пробирка, закрытая пробкой, через которую проходит мешалка, а также термометр с ценой деления $0,1^{\circ}\text{C}$. Для равномерного охлаждения пробирку помещают в наружную пробирку-муфту, находящуюся в охлаждающей меси. Нагрев также осуществляют через муфту. Охлаждение проводится в дьюаровых сосудах жидким азотом или сухим льдом.

Установление состава и температуры кристаллизации узловых неинвариантных точек и уточнение характера изменения линии насыщения двух политермических кривых растворимости на соответствующие боковые стороны системы. Точки состава, отвечающие изотермам растворимости находили интерполяцией данных по политермическим зарезам.

Изучение растворимости солей изотермическим методом проводили путем перемешивания при постоянной температуре растворов исследуемых соединений сохранением в смеси достаточного количества твердых фаз /114/. Исследование проводили в параболической колбе с мешалкой, помещенной в термостат, температуру в котором поддерживали терморегулятором и контактным термометром с точностью $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. После установления равновесия отбирали пробы из жидкой и твердой фаз для анализа и определяли место фигуративной точки системы. Состав жидких и твердых фаз устанавливали химическим анализом.

Для исследования использовали перекристаллизованные из водного раствора NaClO_3 , $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки "х. ч." и

"ч.д.а."

Хлорат кальция получали взаимодействием плавленного хлористого кальция с хлоратом натрия, взятых в мольных соотношениях $1 \div 2$ в ацетоновой среде. Отношение твердой фазы к жидкой было равно $1 \div 3$. В результате обменной реакции получен $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, растворенный в ацетоне. После отделения вытяжки от твердой фазы и отгонки ацетона под вакуумом при температуре $30-35^\circ\text{C}$ изобразующейся густой массы охлаждением выделяется белый кристаллический продукт, содержащий 98,2% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, 1.6% CaCl_2 0,2% H_2O , который очищался перекристаллизацией из воды.

Содержание натрия определяли методом пламенной фотометрии [115], количество ионов кальция находили объемно-комплексометрическим методом [116, 117], ClO_3^- - объемным перманганатометрическим методом [118]. Хлор определяли по методу Мора [119]. Амидный азот - спектрофотокалориметрическим на ФЭК-56М [120].

2.2 Физико-химические методы исследования твердых фаз

Идентификацию твердых фаз проводили методами физико-химического анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3,0 на отфильтрованном медном излучении при напряжении 40 кВ, силе тока 20 Ма, скорости движения счетчика - 2 град/мин.

ИК-спектроскопическое исследование твердых фаз проводили с помощью инфракрасного спектрометра UR -20 в области частот $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Образцы готовили прессованием с, **KBr**.

Термогравиметрический анализ осуществляли на дериватографе системы Паулик-Эрдей при скорости нагрева $10 \div 12$ град/мин, на - веске вещества 100-200 мг, чувствительности гальванометров ДТА- 1/10, ДТГ-1/15, ТГ-200. Эталон - прокаленный оксид алюминия.

Определение состава твердых фаз по Скрейнемакерсу

Сущность метода заключается в том, что в исследуемой равновесной системе отделяют от осадка жидкую фазу и определяют их состав, затем

находят соответствующую точку на диаграмме растворимости. Составы жидкой фазы соединяются прямыми линиями с соответствующими составами их влажных остатков. По точке пересечения этих линий устанавливается истинный состав искомой твердой фазы 121/

ВОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ МОЧЕВИНУ, ХЛОРАТ И ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ

3.1. Изотерма растворимости системы хлорат кальция - хлорид кальция - вода при 12 и 30°C

Взаимная растворимость солей в тройной системе хлорат кальция - хлорид кальция - вода изучена изотермическим методом при 12 и 30°C. Равновесие в системе устанавливалось через 1,5- 2,0 и 2,5-3,0 суток, соответственно. На основе химического анализа составов жидких и твердых фаз (табл. 3.1 и 3.2) построена изотермическая диаграмма растворимости этой системы при 12 и 30°C.

Диаграмма растворимости системы при 12°C характеризуется наличием двух ветвей кристаллизации твердых фаз: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.1). Ветвь кристаллизации двухводного хлората кальция незначительно больше, чем шестиводного хлорида кальция.

Аналогичный характер имеет диаграмма растворимости тройной системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ - CaCl_2 - H_2O при 30°C, в котором установлены две ветви кристаллизации, отвечающих выпадению в твердую фазу $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.2).

Полученные данные показывают, что в изученной системе не происходит образования ни твердых растворов, ни новых химических соединений. Особенностью изотерм растворимости является то, что компоненты системы оказывают взаимное высаливающее действие, возрастающее с ростом температуры. Поэтому растворимость компонентов

Данные по растворимости тройной системы хлорат кальция - хлорид кальция - вода при 12°C

№ точки состава	Состав жидкой фазы, мас. %			Состав твердого "остатка", мас. %			Твердая фаза
	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	CaCl_2	H_2O	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	CaCl_2	H_2O	
1	65,6	-	34,4	82,76	-	17,24	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	58,03	4,81	37,16	71,78	2,52	25,7	То же
3	46,94	12	41,06	70,01	4,17	25,22	- " -
4	42,61	14,97	42,42	69,48	5,79	24,73	- " -
5	34,37	22,26	43,37	70,81	6,52	22,67	- " -
6	36,61	24,19	42,2	69,62	7,5	22,88	- " -
7	32,67	26,05	41,28	40,11	25,78	34,11	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	32,71	26,01	41,28	31,28	30,81	37,91	То же
9	28,52	27,23	44,25	6,25	45,8	47,95	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

при их совместном присутствии значительно снижается до эвтонической точки системы.

Следует отметить, что благодаря хорошей растворимости в данной системе хлорид кальция оказывает большое высаливающее действие на хлорат кальция, чем последний на хлорид кальция. При 12°C растворимость хлората кальция до эвтонической точки системы снижается на 32,69%, а хлорида кальция - на 13,39%. При 30°C этот показатель соответственно составляет

35,02 и 18,88%.

Таблица 3.2

Данные по растворимости тройной системы хлорат кальция - хлорид кальция - вода при 30°C

№ точки состава	Состав жидкой фазы, мас. %			Состав твердого "остатка", мас. %			Твердая фаза
	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	CaCl_2	H_2O	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$	CaCl_2	H_2O	
1	69,2	-	30,8	83,06	-	16,94	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	67,49	2,98	29,53	76	1,41	22,59	То же
3	60,97	10,73	28,3	78,53	3,2	18,27	- " -
4	55,15	16,87	27,98	74,82	5,76	19,42	- " -
5	49,11	22,03	28,86	74,59	6,39	19,02	- " -
6	42,71	26,32	30,97	73,61	7,31	19,08	- " -
7	34,18	31,07	34,75	41,64	29,52	28,84	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} +$ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	34,2	31,1	34,7	34,42	34,93	30,65	То же
9	32,47	32,13	35,4	10,43	51,81	37,76	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10	27,59	35,31	37,1	9,21	52,19	38,6	То же
11	21,85	38,86	39,29	8,14	52,43	39,43	- " -
12	14,39	43,18	42,43	6,21	53,12	40,67	- " -
13	6,95	46,81	46,24	3,15	54,41	42,44	- " -
14	-	49,98	50,02	-	59,01	40,99	- " -

Сопоставление данных изотерм показывает, что при повышении температуры от 12 до 30°C несколько возрастает растворимость хлората и хлорида кальция, меняется качественный состав твердых газ появлением в

системе $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, более стабильного, чем $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в условиях повышенных температур.

$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$,

мас. %

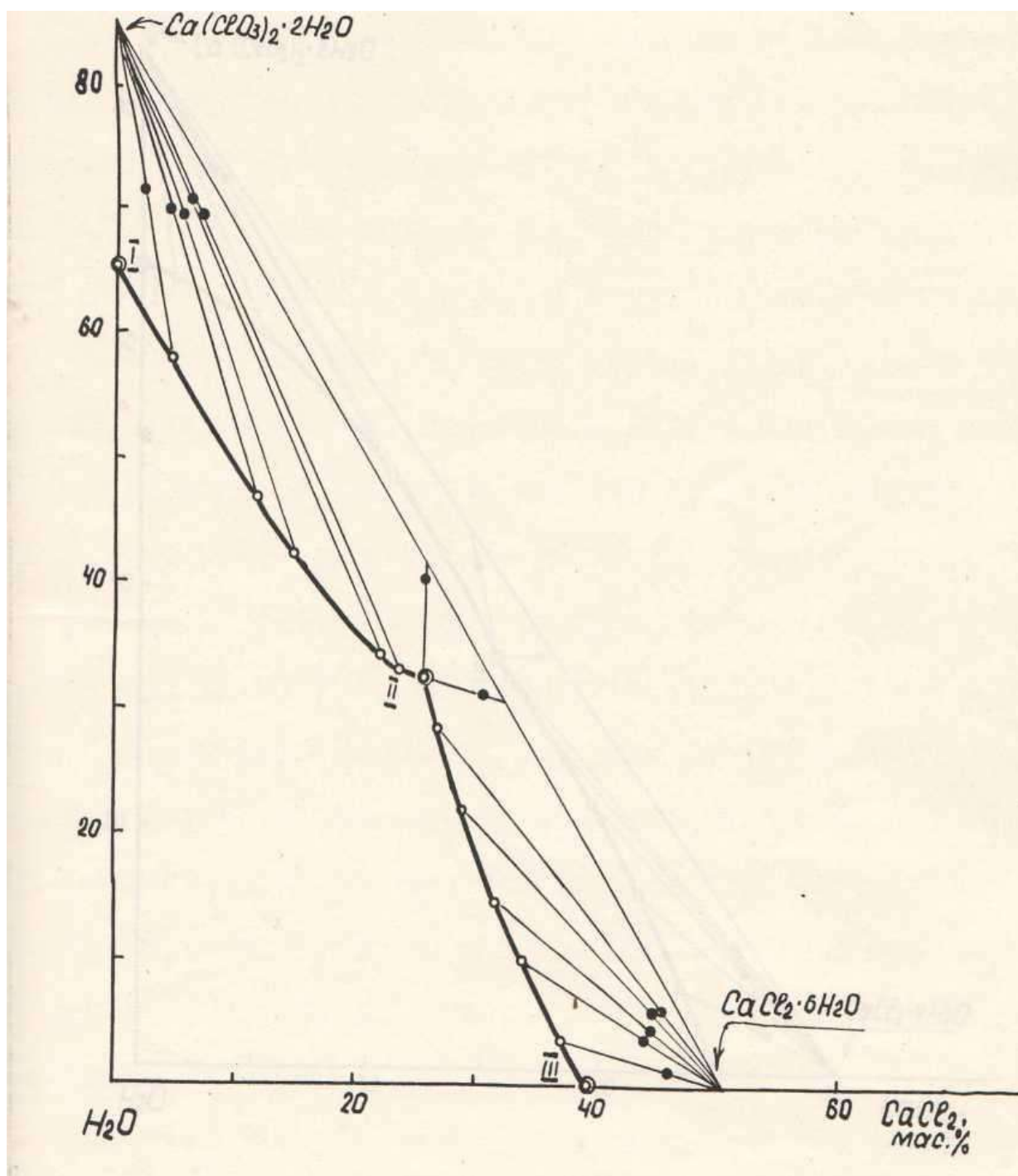


Рис. 3.1. Диаграмма растворимости системы хлорат кальция - хлорид кальция - вода при 12°C.

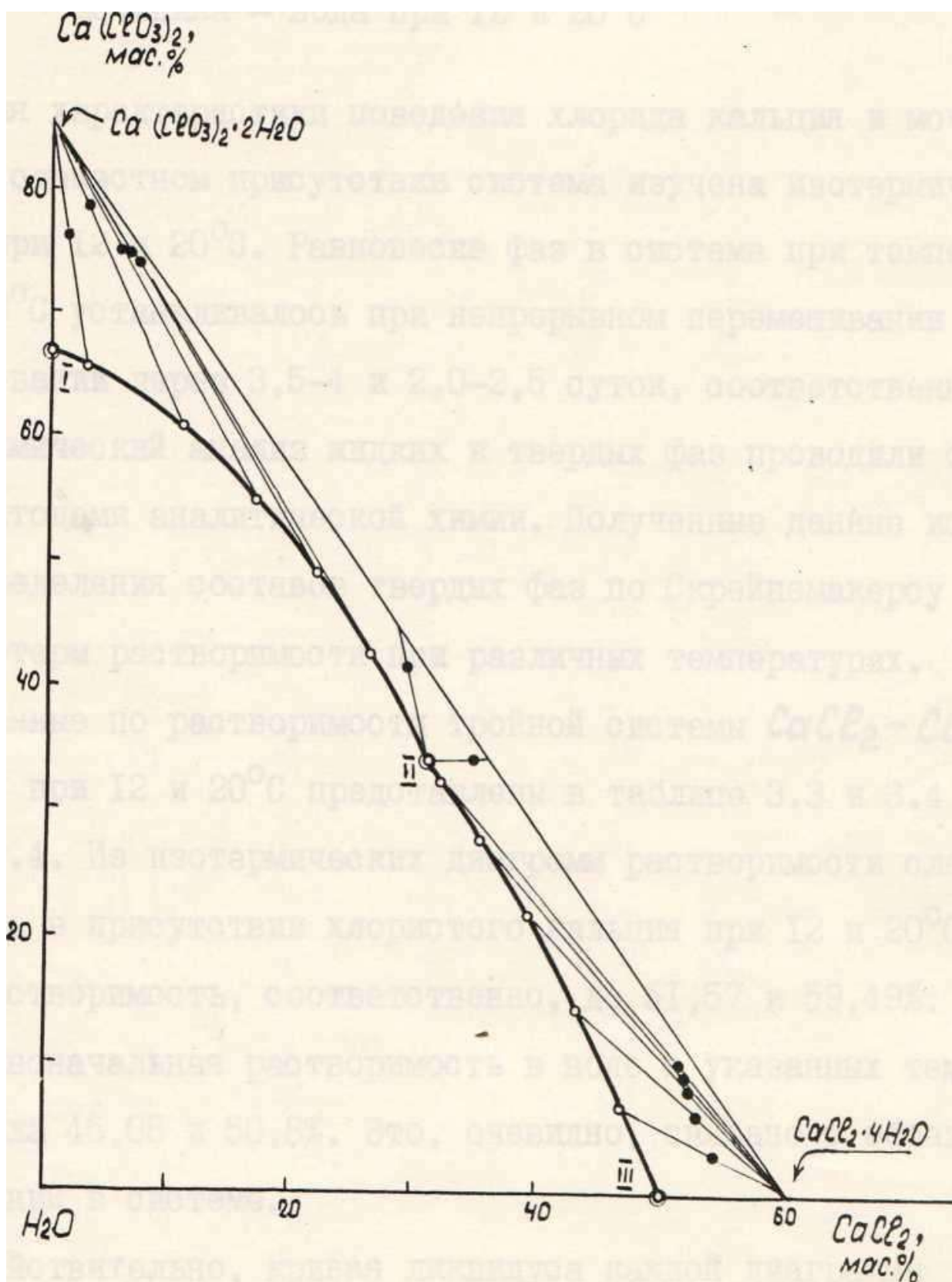


Рис. 3.2. Диаграмма растворимости системы хлорат кальция - хлорид кальция - вода при 30°C.

3.2 Растворимость в системе хлорид кальция - мочевины - вода при 12 и 20°C

Для характеристики поведения хлорида кальция и мочевины при их совместном присутствии система изучена изотермическим методом при 12 и 20°C. Равновесие фаз в системе при температуре 12 и 20°C устанавливалось при непрерывном перемешивании и термостатировании через 3,5-4 и 2,0-2,5 суток, соответственно.

Химический анализ жидких и твердых фаз проводили общеизвестными методами аналитической химии. Полученные данные использовали для определения составов твердых фаз по Скрейнемакерсу и построения изотерм растворимости при различных температурах.

Данные по растворимости тройной системы $\text{CaCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - 6\text{H}_2\text{O}$ при 12 и 20°C представлены в таблице 3.3 и 3.4 и на рис.

3.3 и 3.4. Из изотермических диаграмм растворимости следует, что мочевины в присутствии хлористого кальция при 12 и 20°C повышает свою растворимость, соответственно, до 51,57 и 59,49%. Тогда как его первоначальная растворимость в воде в указанных температурах составила 45,08 и 50,8%. Это, очевидно, связано с образованием соединений в системе.

Действительно, кривая ликвидуса каждой диаграммы растворимости распадается на четыре ветви, соответствующие кристаллизации двух исходных компонентов - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и двух молекулярных соединений. В области системы, более богатой мочевиной, кристаллизуется комплекс при понижении концентрации мочевины последний переходит в соединение $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Прямолинейные лучи, исходящие от линии ликвидуса соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ пересекаются в точке, расположенной на безводной стороне концентрационного

Таблица 3.3

Данные по растворимости тройной системы хлорид кальция - мочевины
- вода при 12°C

№ точки сос- тава	Состав жидкой фазы, мас. %			Состав твердого "остатка", мас. %			Твердая фаза
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	CaCl_2	H_2O	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	CaCl_2	H_2O	
1	45,08	-	54,92	96,85	-	3,15	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
2	42,43	4,75	52,82	79,35	1,63	19,02	То же
3	42	7,67	50,33	86,73	1,71	11,56	- " -
4	43,25	10,15	46,6	76,79	4,05	19,06	- " -
5	47,51	13,22	39,27	81	4,35	14,65	- " -
6	51,45	13,52	35,33	68,85	9,01	22,14	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaCl}_2 + 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
7	51,57	13,58	34,85	72,78	18,42	8,8	То же
8	51,55	13,51	34,94	62,41	28,82	8,77	- " -
9	45,77	13,71	40,52	62,75	27,38	9,87	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
10	40,39	13,82	45,79	63,41	28,55	8,04	То же
11	36	15,43	48,57	61,91	28,4	9,69	- " -
12	27,25	20,06	52,69	63,35	30,31	6,34	- " -
13	22,33	27,22	50,45	60,85	30,76	8,39	- " -
14	21,65	32,75	45,6	55	32,05	12,95	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
15	21,73	32,8	45,47	50,9	37,62	11,48	То же
16	21,76	32,82	45,42	44,41	42,93	12,66	- " -
17	17,95	34,78	47,27	40,63	42,1	17,27	$\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
18	14,55	37,54	47,91	41,25	43,19	15,56	$\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} * \text{CaCl}_2 * \text{H}_2\text{O}$
19	14,51	37,59	47,9	19,02	45,38	35,6	То же
20	14,47	37,63	47,9	4,15	46,57	49,28	- " -
21	10,54	37,59	51,87	4,01	45,92	50,07	$\text{CaCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$
22	5,37	38,03	56,6	2,05	45,89	52,06	То же
23	-	39,31	60,69	-	48,23	51,77	- " -

Таблица 3.4

Данные по растворимости тройной системы хлорид кальция - мочевины
- вода при 20°C

№ точки сос- тава	Состав жидкой фазы, мас. %			Состав твердого "остатка", мас. %			Твердая фаза
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	CaCl_2	H_2O	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	CaCl_2	H_2O	
1	50,80	-	49,20	95,53	-	4,47	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
2	50,01	3,82	46,17	89,55	0,81	10,14	То же
3	52,75	9,25	38,00	91,25	1,65	7,10	- " -
4	57,23	13,31	29,46	87,71	3,53	8,76	- " -
5	59,45	14,75	25,80	85,96	5,21	8,83	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
6	59,49	14,69	25,82	65,91	26,39	7,70	То же
7	56,92	15,21	27,87	64,37	25,46	10,17	$\text{CaCl}_2 + 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
8	46,85	17,95	35,20	63,41	28,25	8,34	То же
9	38,82	20,83	40,36	60,51	28,43	11,06	- " -
10	30,58	24,95	44,47	62,96	30,49	6,55	- " -
11	23,61	30,35	46,04	60,64	31,25	8,11	- " -
12	23,21	33,63	43,16	58,60	32,09	9,31	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
13	23,26	33,59	43,15	41,57	41,63	16,80	То же
14	20,82	35,15	44,03	42,41	42,52	15,07	$\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
15	15,55	37,45	45,00	40,62	43,02	16,36	То же
16	14,66	39,61	45,73	37,56	43,09	19,35	- " -
17	12,85	41,20	45,95	35,60	43,52	20,88	$\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$
18	10,79	41,25	47,96	2,33	48,41	49,26	$\text{CaCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$
19	6,51	41,65	51,84	2,06	48,00	49,94	То же
20	1,86	42,45	55,69	0,83	48,15	51,02	- " -
21	-	42,69	57,31	-	49,54	50,56	- " -

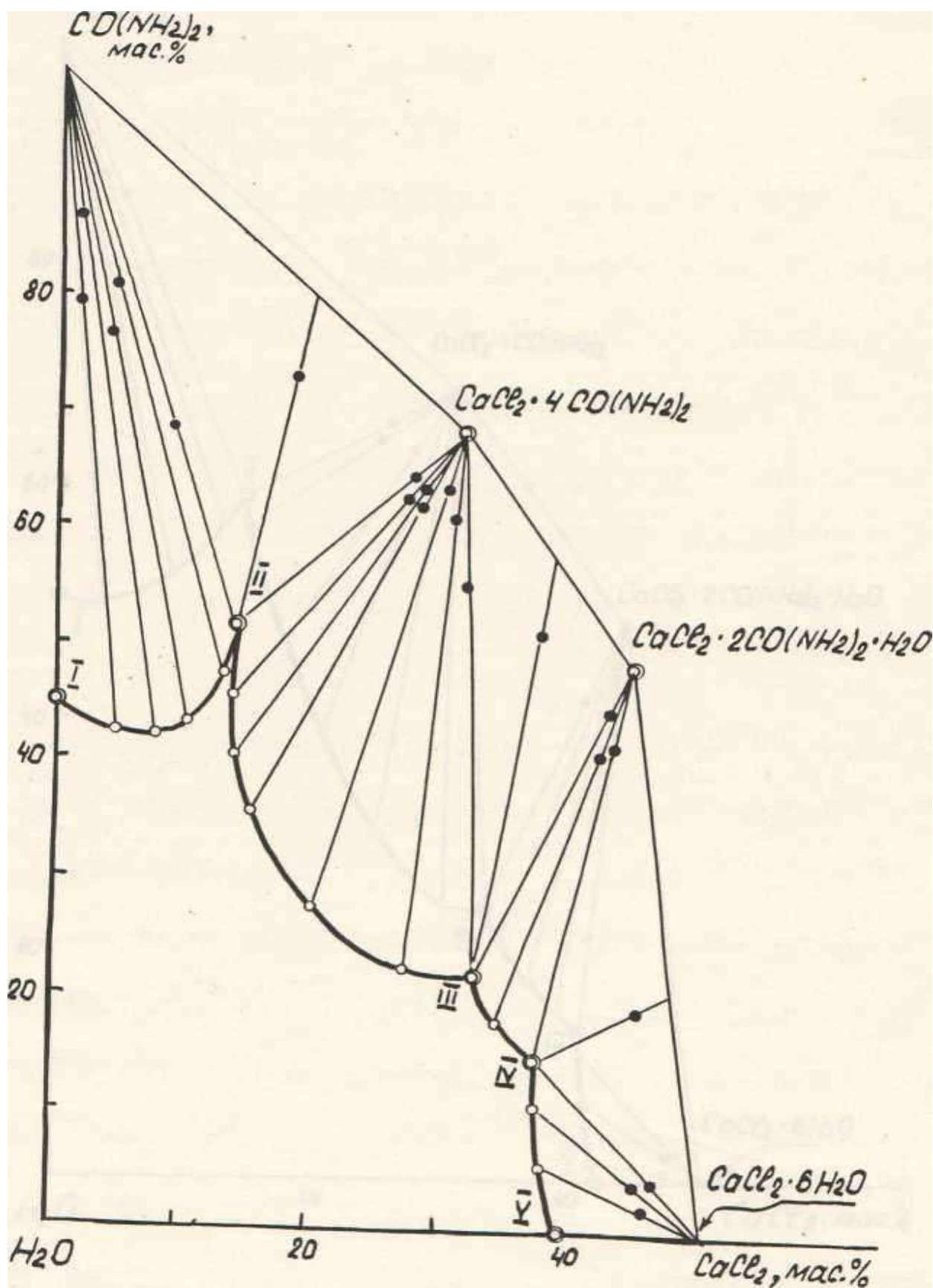


Рис. 3.3. Диаграмма растворимости системы хлорид кальция - мочевины - вода при 12°C.

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, мас. %

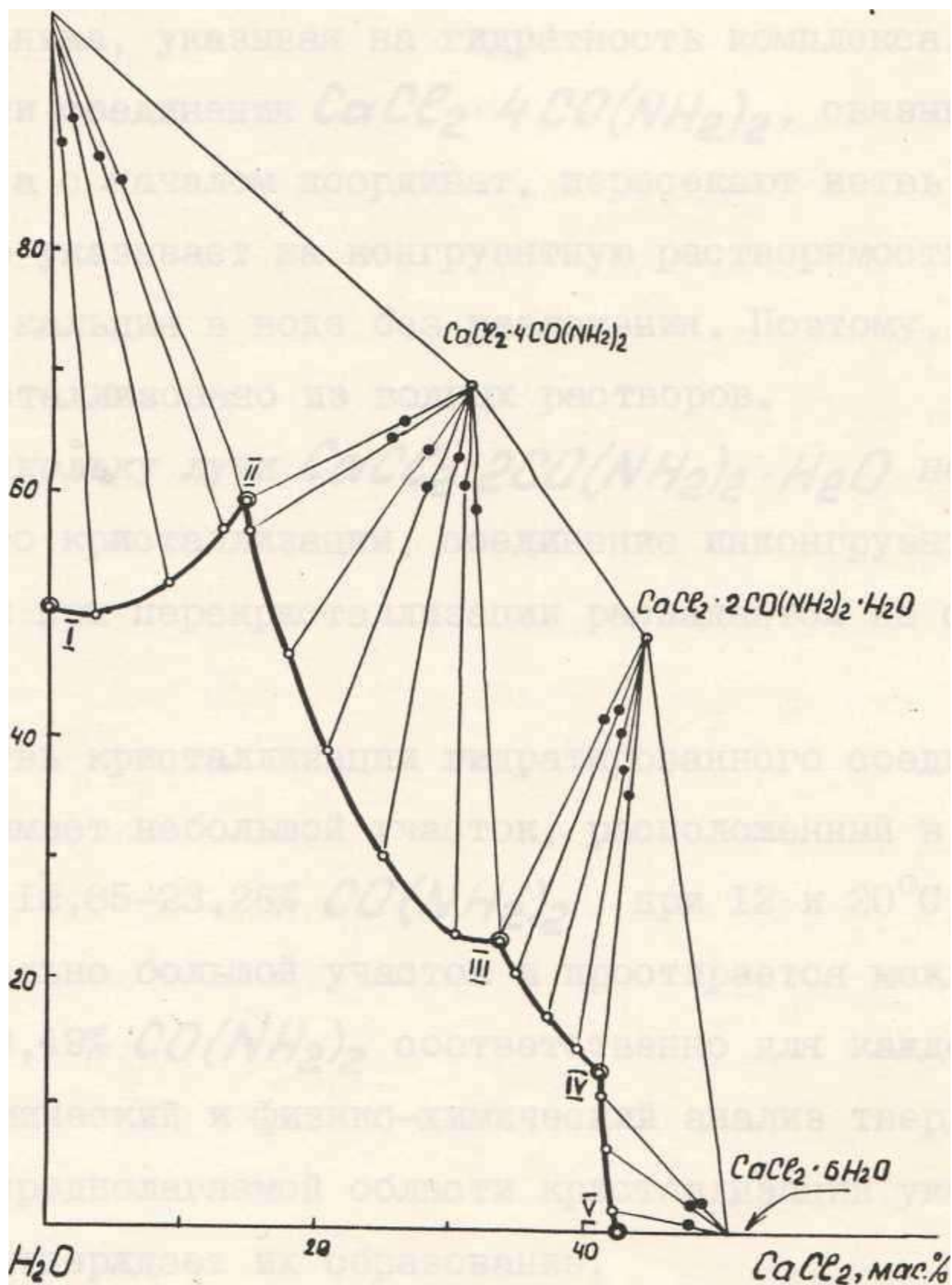


Рис. 3.4. Диаграмма растворимости системы хлорид кальция - мочевины - вода при 20°C.

треугольника $\text{CaCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Это свидетельствует о том, что данное соединение не содержит кристаллизационную воду. Лучи же, принадлежащие второму соединению, наоборот, пересекаются внутри треугольника, указывая на гидратность комплекса.

Лучи соединения $\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ связывающие полюс комплекса с началом координат, пересекают ветвь его кристаллизации. Это указывает на конгруэнтную растворимость тетракарбамида хлорида кальция в воде без разложения. Поэтому, оно может быть перекристаллизовано из водных растворов.

Поскольку лучи $\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$ не пересекают ветвь его кристаллизации, соединение инконгруэнтно растворяется в воде и при перекристаллизации распадается на составные компоненты.

Ветвь кристаллизации гидратированного соединения на изотермах занимает небольшой участок, расположенный в пределах 14,51 - 21,73 и 12,85 - 23,26% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ при 12 и 20°C, а безводного - относительно большой участок и простирается между 21,73-51,57 и 23,26-59,49% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ соответственно для каждой температуры.

Химический и физико-химический анализ твердых фаз, выделенных из предполагаемой области кристаллизации указанных соединений, подтверждает их образование.

Химический анализ полученных соединений дал следующие результаты: для безводного соединения найдено, мас. %: Ca - 11,46; Cl - 20,18; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - 68,43. Для $\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ вычислено, мас. %: Ca - 11,40; Cl - 20,22; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 68,38. Для второго соединения найдено, мас. %: Ca - 16,11; Cl - 28,58; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 48,11; H_2O - 7,25. Для $\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$ вычислено, мас. %: Ca - 16,06; Cl - 28,52; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 48,19; H_2O - 7,23.

Данные рентгенографических исследований подтверждают образование указанных новых фаз, характеризующихся собственными дифракционными рефлексами, не характерными для других компонентов системы (рис. 3.5).

Для выяснения координации связи в выделенных соединениях изучены

их ИК - спектры в области частот $3600-700\text{ см}^{-1}$ (рис. 3.6). Установлено, что значение частот валентных колебаний **СО** группы в соединениях понижены на $20-25\text{ см}^{-1}$ по сравнению с колебаниями свободной молекулы мочевины, в то время как полоса поглощения **Y(CN)** практически не меняется. Такие изменения колебательных частот в исследуемых соединениях свидетельствуют о наличии координации ионов кальция через кислород карбонильной группы.

На дериватограмме тетракарбамидхлорида кальция зафиксирован ряд температурных эффектов (рис. 3.7). При 170°C происходит плавление соединения. Эндотермические эффекты, наблюдаемые при 279 , 395 и 450°C , соответствуют разложению **$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$** . По ТГ дериватограммы общая потеря массы составляет $69,3\%$.

Характерными температурными эффектами кривых нагреваний **$\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$** является разложение соединения и продуктов его распада (рис. 3.7). Эндотермический эффект при 160°C соответствует $12,0\%$ потери массы, а последующие два, наблюдаемые при 317 и 385°C , отвечают разложению, соответственно $13,3$ и $10,7\%$ вещества.

3.3. Изотермическая диаграмма растворимости четверной системы хлорат кальция - хлорид кальция - мочевины - вода при 12 , 20 и 30°C

Четверная водная система из мочевины, хлората и хлорида кальция, несмотря на ее теоретическую и практическую ценность,

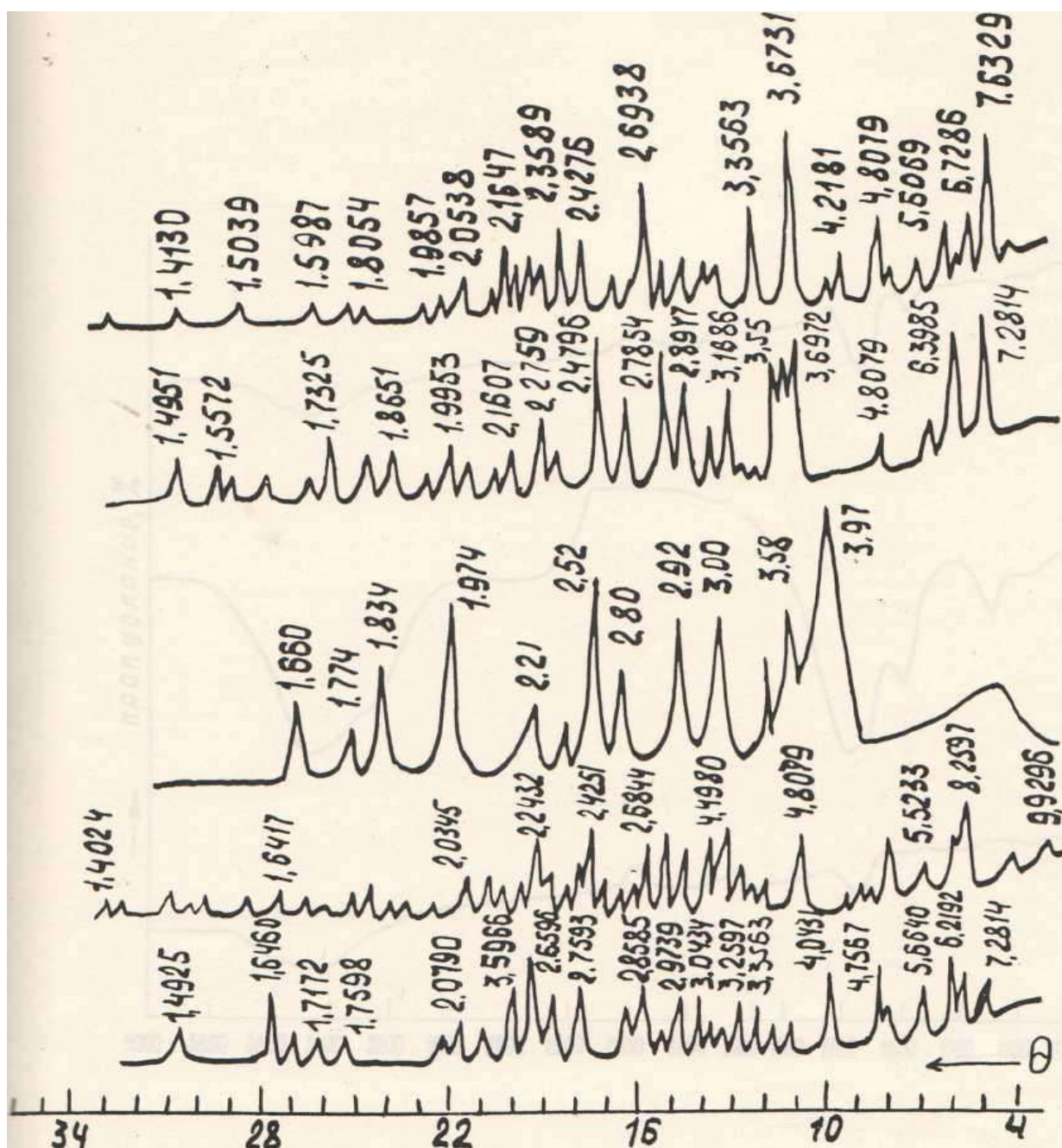


Рис. 3.5. Рентгенограммы:

1. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
2. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
4. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
5. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

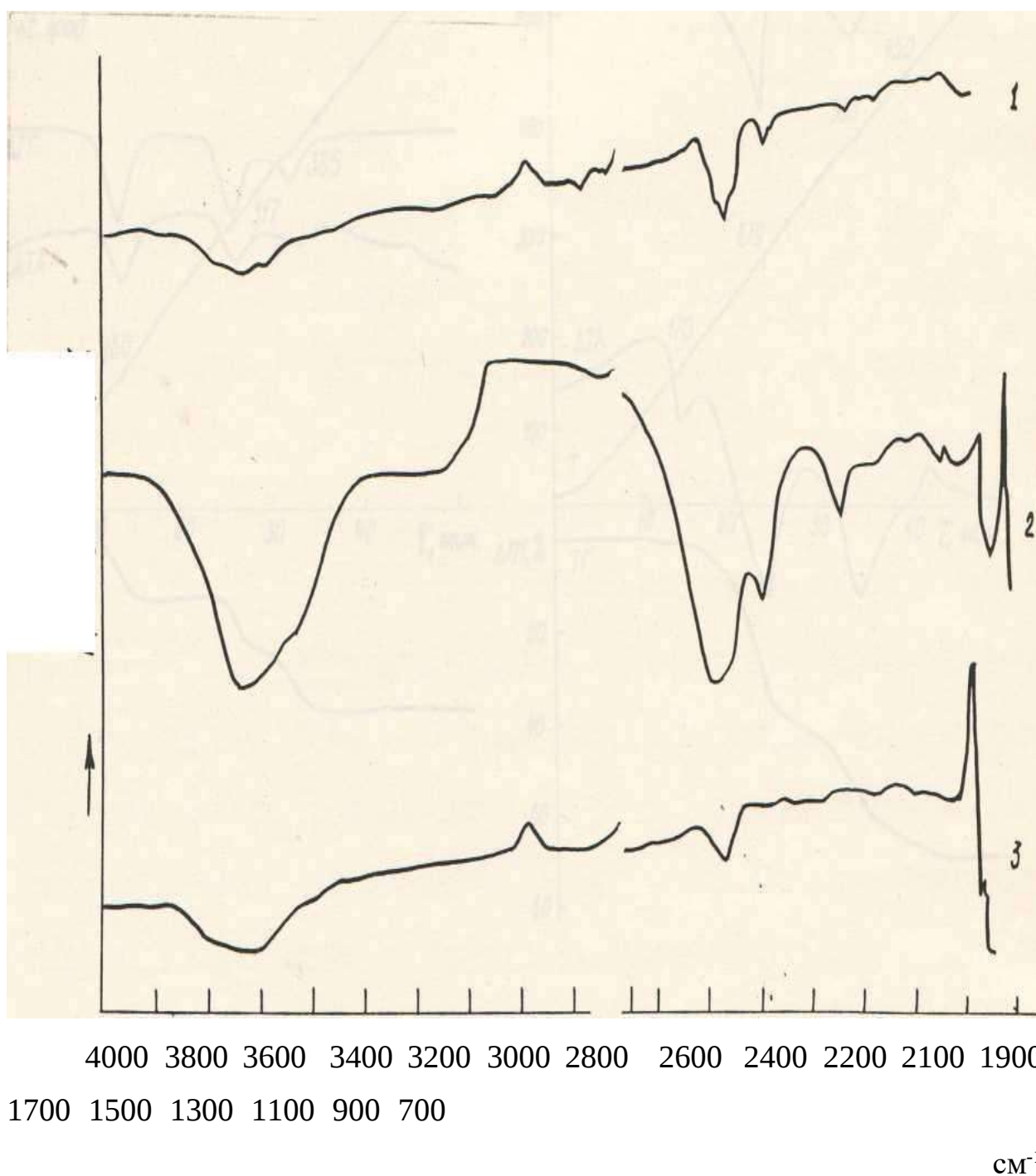


Рис. 3.6. ИК-спектры:

1. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
2. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
3. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

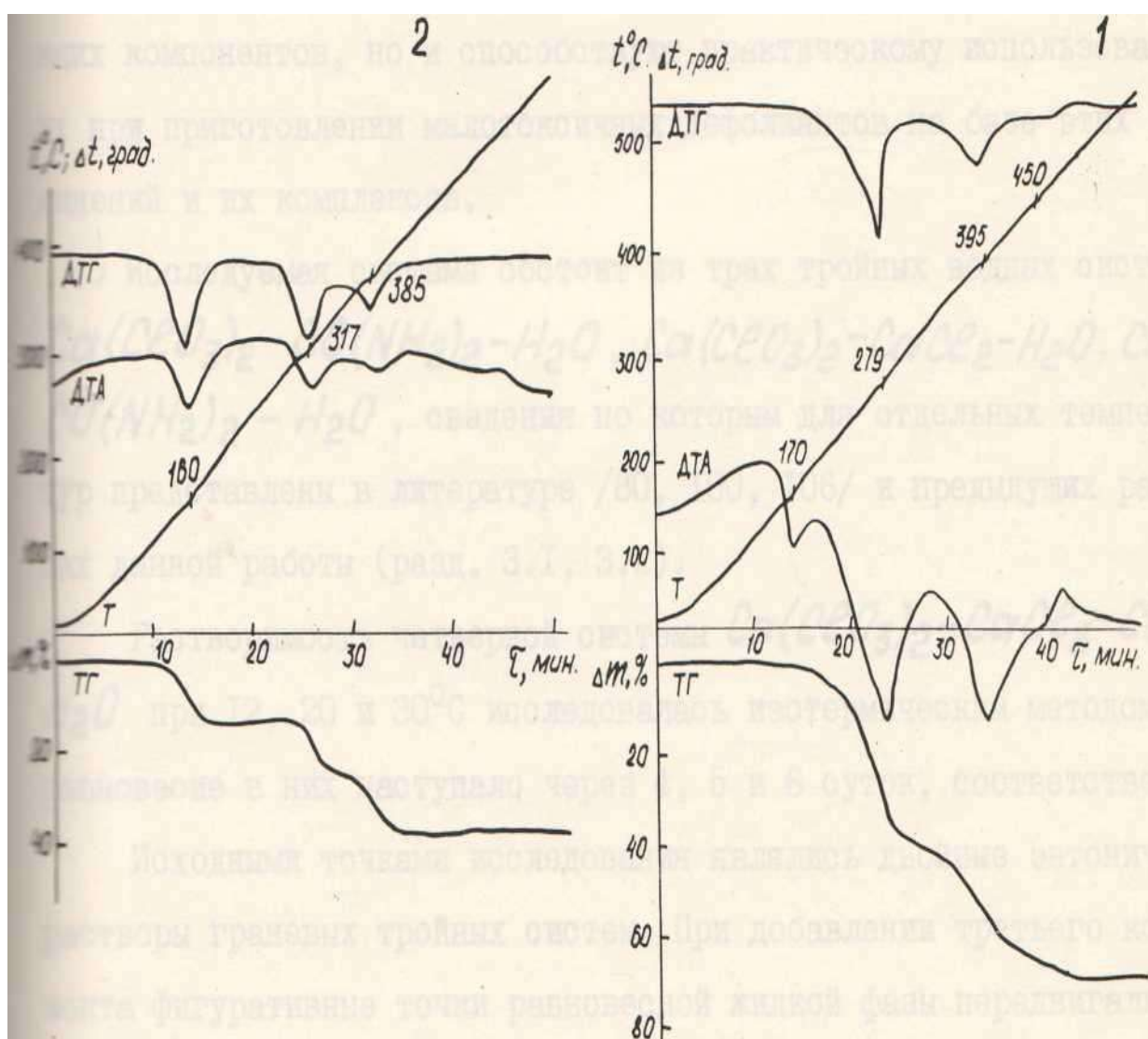


Рис. 3.7. Дериватограммы:

1. $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;
2. $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

до сих пор не изучена, результаты взаимодействия указанных веществ в водной среде позволяют не только выявить химизм реагирующих компонентов, но и способствуют практическому использованию их при приготовлении малотоксичных дефолиантов на базе этих соединений и их комплексов.

Исследуемая система состоит из трех тройных водных систем: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$, сведения по которым для отдельных температур представлены в литературе /80, 100, 106/ и предыдущих разделах данной работы (разд. 3.1, 3.2).

Растворимость четверной системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 12, 20 и 30°C исследовалась изотермическим методом, равновесие в них наступало через 4, 5 и 6 суток, соответственно.

Исходными точками исследования являлись двойные эвтонические растворы граневых тройных систем. При добавлении третьего компонента фигуративные точки равновесной жидкой фазы передвигались во внутрь треугольника по линиям разграничения полей двух твердых фаз, заканчивающихся в изотермически инвариантных точках совместного существования трех различных твердых фаз (табл. 3.5 - 3.7). Построена изотермическая диаграмма растворимости четверной системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 12, 20, 30°C в равностороннем треугольнике Гиббса-Розебума (рис. 3.8-3.10). Согласно рис. 3.8 площадь диаграммы растворимости четверной системы при 12°C разбита линиями раздела на шесть полей кристаллизации твердых фаз, из которых три поля отвечают выделению мочевины, двухводного хлората кальция, шестиводного хлорида кальция и три поля соединений составов $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 * \text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$. Поля сходятся в четырех узловых точках, отвечающих выделению трех различных твердых фаз (табл. 3.5). Наибольшую часть диаграммы занимает поле кристаллизации диаквотетракарбамидхлорат кальция, что объясняется меньшей его растворимостью в системе по отношению к другим компонентам. Поле

46

Диаграмма растворимости системы при 20°C (рис. 3.9) характеризуется наличием семи полей кристаллизации твердых фаз: $\text{CaCl}_2 * 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и соединений составов $\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$, сходящихся в пяти изотермически невариантных тройных точках (табл. 3.6).

Из диаграммы растворимости четверной системы при 20°C следует, что при введении мочевины в раствор хлората и хлорида кальция, обогащенные хлоратом кальция (точка У), фигуративные точки системы передвигаются во внутрь треугольника по линиям раздела полей $\text{CaCl}_2 * 4\text{H}_2\text{O}$, и $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$ и доходят до тройной точки IX, где раствор насыщен твердыми фазами $\text{CaCl}_2 * 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$. По мере увеличения количества добавляемой мочевины в невариантной точке XXUP раствор насыщается $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$.

При дальнейшем увеличении количества мочевины состав равновесного раствора доходит до узловой тройной точки XXUP, при которой система насыщается тремя комплексами мочевины с хлоратом и хлоридами кальция. Последующее увеличение вводимой мочевины приводит к исчезновению соединения $\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$ из донной фазы и к обогащению раствора мочевиной, в результате чего в изотермически невариантной точке XXXU система насыщается мочевиной, $\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.5

Данные по растворимости четверной системы хлорат кальция - хлорид кальция - мочевины - вода при 20°C

№ точки сос- тава	Состав жидкой фазы, мас. %				Σ сухих компонентов, мас. %			Состав твердого “остатка”, мас. %				Твердая фаза
	CO(NH ₂) ₂	Ca(ClO ₃) ₂	CaCl ₂	H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	Ca(ClO ₃) ₂	CaCl ₂	CO(NH ₂) ₂	Ca(ClO ₃) ₂	CaCl ₂	H ₂ O	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	-	32,6	26,01	41,39	-	55,62	44,38	-	40,11	25,78	34,11	Ca(ClO ₃) ₂ * 2H ₂ O + CaCl ₂ * 6H ₂ O
2	4,22	27,36	27,77	40,05	7,11	46,1	46,79	-	38,41	26,41	35,18	То же
3	7,39	27,87	27,88	36,86	11,71	44,14	44,15	следы	34,97	28,31	36,71	- " -
4	8,89	31,67	27,31	32,13	13,1	46,66	40,24	12,04	34,07	26,36	27,53	Ca(ClO ₃) ₂ * 2H ₂ O + CaCl ₂ * 6H ₂ O + CaCl ₂ * 2CO(NH ₂) ₂ * H ₂ O
5	14,35	19,97	31,65	34,03	21,75	30,27	47,98	16,87	1,63	46,01	35,49	CaCl ₂ * 6H ₂ O + CaCl ₂ * 2CO(NH ₂) ₂ * H ₂ O
6	18,49	8,28	34,58	38,65	30,14	13,5	56,36	19,27	1,52	45,71	33,5	То же
7	16,83	1,91	37,19	44,07	30,09	3,41	66,5	18,79	0,56	46,28	34,37	- " -

8	14,51	13,51	37,59	47,9	27,85	-	72,15	19,02	-	45,38	35,6	- " -
9	8,82	-	22,46	32,81	13,13	53,45	33,42	32,92	43,56	11,15	12,37	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
10	7,48	35,91	18,19	30,19	10,72	63,23	26,05	21,37	60,16	1,23	17,24	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
11	6,77	51,85	10,7	30,68	9,77	74,8	15,43	20,87	61,44	1,04	16,65	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
12	6,3	53,2	8,28	32,22	9,29	78,49	12,22	21,37	62,73	0,89	15,01	То же
13	6,13	55,79	3,69	34,39	9,34	85,04	5,62	21,86	63,16	0,45	14,53	- " -
14	6	55,7	-	38,3	9,72	90,28	-	22,36	63,59	-	14,05	- " -
15	11,03	30,03	24,3	34,64	16,88	45,94	37,18	47,79	30	12,04	10,17	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
16	14,08	23,18	26,52	36,22	22,07	36,35	41,58	47,24	27,86	13,82	11,08	То же
17	15,98	18,88	27,81	37,33	25,5	30,13	44,37	47,64	25,72	16,49	10,15	- " -
18	18,62	13,04	29,55	38,79	30,42	21,31	48,27	53,53	15	13,62	7,85	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
19	21,02	7,18	31	40,8	35,51	12,12	52,37	55,27	1,43	33,53	9,77	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
20	21,8	1,21	32,48	44,51	39,28	2,18	58,54	55,78	0,86	35,81	7,55	То же

21	21,73	-	32,8	45,47	39,85	-	60,15	50,9	-	37,62	11,48	- " -
22	20,04	12,56	28,58	38,82	32,76	20,53	46,71	58,17	17,14	17,71	6,98	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
23	35,23	8,9	17,26	38,61	57,39	14,5	28,11	60,72	12,86	21,85	4,57	То же
24	37,15	8,08	16,13	38,53	60,43	13,14	26,24	60,27	10,72	22,13	6,86	- " -
25	41,6	6,88	13,32	38,21	67,32	11,13	21,55	61,91	8,57	24,03	5,49	- " -
26	46,37	4,55	11,4	39,68	74,41	7,30	18,29	62,84	6,43	25,61	5,12	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
27	48,81	2,4	12,07	36,72	77,13	3,79	19,08	68,41	0,86	26,33	4,4	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
28	50,15	1,32	12,73	35,81	78,12	2,05	19,83	70,69	0,43	24,77	4,11	То же
29	51,57	-	13,58	34,85	79,15	-	20,85	72,78	-	18,42	8,8	- " -
30	41,02	10,75	10,01	38,22	66,4	17,40	16,2	80,92	11,14	1,96	5,98	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
31	39,88	12,44	9,1	38,58	64,93	20,26	14,81	78,91	12,86	1,03	7,2	То же
32	39,68	13,88	6,84	39,59	65,59	22,98	11,33	77,39	15	0,62	6,99	- " -
33	42,97	13	3,62	40,41	72,11	21,82	6,07	82,42	10,72	0,34	6,52	- " -
34	50,8	8,4	-	40,8	85,81	14,19	-	84,94	8,57	-	6,49	- " -

Таблица 3.6

Данные по растворимости четверной системы хлорат кальция - хлорид кальция - мочевины - вода при 20°C

№ точки сос- тава	Состав жидкой фазы, мас. %				Σ сухих компонентов, мас. %			Состав твердого “остатка”, мас. %				Твердая фаза
	CO(NH ₂) ₂	Ca(ClO ₃) ₂	CaCl ₂	H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	Ca(ClO ₃) ₂	CaCl ₂	CO(NH ₂) ₂	Ca(ClO ₃) ₂	CaCl ₂	H ₂ O	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	-	22,88	33,84	43,28	-	40,34	59,66	-	1,51	52,10	46,39	CaCl ₂ * 4H ₂ O + CaCl ₂ * 6H ₂ O
2	4,02	20,66	34,13	41,19	6,84	35,13	58,03	-	0,94	51,79	47,27	То же
3	9,84	15,36	35,25	39,55	16,27	25,41	58,32	-	0,68	53,09	45,72	- " -
4	13,50	11,03	36,74	38,73	22,03	18,01	59,96	0,92	0,42	53,58	45,07	- " -
5	-	33,47	28,29	38,24	-	54,19	45,81	-	51,11	21,19	27,69	CaCl ₂ * 4H ₂ O + Ca(ClO ₃) ₂ * 2H ₂ O
6	4,43	28,91	29,33	37,33	7,07	46,13	46,80	0,39	46,85	24,22	28,54	То же
7	6,02	29,47	29,29	35,22	9,29	45,49	45,22	0,48	49,41	23,01	27,10	- " -

8	7,71	31,37	28,47	32,45	11,41	46,44	42,15	0,57	50,26	22,41	26,76	- " -
9	8,6	33,29	27,53	30,58	12,39	47,96	39,65	9,64	39,19	24,08	24,08	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
10	11,41	26,05	30,41	32,13	16,81	38,38	44,81	21,69	1,63	50,34	26,34	$\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{H}_2\text{O}$
11	15,81	12,69	35,08	36,41	24,87	19,96	55,17	26,51	0,85	48,74	23,91	$\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{H}_2\text{O}$
12	16,01	7,68	38,50	37,82	25,74	12,35	61,91	28,91	0,42	48,55	22,12	То же
13	15,87	6,97	39,24	37,92	25,56	11,23	63,21	16,87	0,34	48,98	33,81	$\text{CaCl}_2 * 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * \text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$
14	14,35	3,83	39,34	42,48	24,95	6,65	68,40	13,58	0,11	46,44	39,87	$\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$
15	12,85	-	41,20	45,95	23,77	-	76,23	12,05	-	46,63	41,32	То же
16	8,87	33,60	26,93	30,59	12,78	48,41	38,81	14,46	55,37	13,37	16,80	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
17	9,39	35,49	24,36	30,76	13,56	51,25	35,19	14,94	56,22	14,94	15,02	То же
18	11,04	41,01	19,58	28,37	15,41	57,25	27,34	31,93	42,70	11,15	14,22	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$

19	9,75	47,21	13,56	29,48	13,82	66,95	19,23	20,37	64,42	1,33	13,08	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
20	8,83	50,01	11,21	29,95	12,61	71,39	16,00	16,89	65,88	1,18	16,05	То же
21	8,12	53,67	7,18	31,03	11,77	77,81	10,42	15,90	67,39	0,76	15,95	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
22	7,69	56,58	35,32	32,20	11,34	83,45	5,21	14,41	69,50	0,32	15,77	То же
23	9,75	58,19	-	33,86	12,02	87,98	-	9,94	72,46	-	17,60	- " -
24	15,32	29,05	22,84	32,79	22,79	43,23	33,98	46,68	25,72	15,60	12,00	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
25	16,57	23,10	25,14	35,18	25,57	35,64	38,79	47,11	24,43	17,39	11,07	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
26	17,24	19,44	26,51	36,81	27,28	30,77	41,95	45,07	23,14	24,07	7,72	То же
27	19,87	13,88	28,13	38,05	32,08	22,41	45,41	51,54	17,14	21,28	10,15	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
28	21,30	9,53	30,38	38,79	34,80	15,57	49,63	55,88	0,96	35,87	7,30	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
29	23,37	1,87	33,34	41,42	39,90	3,19	56,91	56,43	0,21	37,02	6,34	То же
30	23,21	-	33,65	43,16	40,83	-	59,17	55,15	-	37,09	7,76	- " -

31	22,90	13,23	25,72	38,15	37,02	21,39	41,59	53,74	25,72	11,07	9,47	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
32	28,92	11,49	21,97	37,65	46,36	18,42	35,22	54,68	23,57	12,65	9,10	То же
33	36,21	9,54	17,78	36,47	57,00	15,02	27,98	55,62	21,43	14,23	8,72	- " -
34	47,32	6,63	13,53	32,51	70,12	9,83	20,05	56,55	19,29	15,81	8,35	- " -
35	51,88	5,31	12,80	30,31	74,02	7,62	18,36	67,90	15,00	13,37	3,73	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
36	55,23	2,87	13,48	28,42	77,16	4,01	18,83	82,35	0,53	12,65	4,47	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
37	58,01	1,44	14,15	26,40	78,82	1,95	19,23	83,30	0,16	11,70	4,84	То же
38	59,45	-	14,75	25,80	80,12	-	19,88	83,93	-	11,07	5,00	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
39	50,05	6,99	12,58	30,38	71,89	10,04	18,07	74,88	17,14	1,33	6,65	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
40	45,57	13,28	9,90	31,25	66,28	19,31	14,41	72,36	19,29	0,76	7,59	То же
41	47,08	17,08	4,07	31,76	69,00	25,04	5,96	73,35	20,14	0,24	6,27	- " -
42	54,65	18,35	-	27,00	74,86	25,14	-	73,85	20,57	-	5,58	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

Для построения изотермической диаграммы растворимости четверной системы из мочевины, хлората, хлорида кальция и воды при 30°C определены 35 фигуративных точек (табл. 3.7). На диаграмме состояния системы при 30°C обнаружены шесть полей кристаллизации твердых фаз, которые сходятся в четырех тройных точках (рис.3.10).

Поле, разграниченное точками 1-2-4, соответствует кристаллизации четырехводного хлорида кальция; точка 3 является тройной и отвечает совместной кристаллизации

$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поле между точками 1-3-7-15 относится к двухводному хлорату кальция. Следующее поле принадлежит соединению $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое отделено от полей других компонентов системы двумя двойными (9, 24) и тремя тройными (3, 7, 21) узловыми точками.

Поле четвертое (между точками 21 – 24 – 26 - 30) граничит с тремя полями - мочевины, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и отвечает выделению тетракарбамидхлорида кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Пятое поле с точки 26 – 30 – 35) у края диаграммы занимает меньшую часть ее и соответствует кристаллизации мочевины. И, наконец, последнее шестое поле, по объему самое большое, находится между тремя тройными (12, 21, 26) и двумя двойными (17, 35) узловыми точками и соответствует кристаллизации соединения $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, в четверной системе $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - 2\text{H}_2\text{O}$ в изученном температурном интервале образование новых соединений, кроме существующих в его составляющих тройных системах, не наблюдается. Сопоставление данных изотерм показывает, что при переходе от 12 к 30°C размеры полей исходных веществ и соединений, образующихся из них, изменяются по сравнению в изотермами при 12°C. Область выделения хлората и хлорид кальция заметно снижается, в то время, как поле $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ значительно расширяется в сторону полей кристаллизации $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.7

Данные по растворимости четверной системы хлорат кальция - хлорид кальция - мочевины - вода при 20°C

№ точки сос- тава	Состав жидкой фазы, мас. %				Σ сухих компонентов, мас. %			Состав твердого “остатка”, мас. %				Твердая фаза
	CO(NH ₂) ₂	Ca(ClO ₃) ₂	CaCl ₂	H ₂ O	CO(NH ₂) ₂	Ca(ClO ₃) ₂	CaCl ₂	CO(NH ₂) ₂	Ca(ClO ₃) ₂	CaCl ₂	H ₂ O	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	-	34,20	31,10	34,70	-	52,37	47,63	-	46,85	24,22	28,93	Ca(ClO ₃) ₂ * 2H ₂ O + CaCl ₂ * 4H ₂ O
2	3,29	31,82	30,99	33,90	4,97	48,14	46,89	-	45,15	26,04	28,81	То же
3	8,16	35,24	27,83	28,77	11,46	49,47	39,07	12,05	34,07	29,32	24,56	Ca(ClO ₃) ₂ * 2H ₂ O + CaCl ₂ * 2CO(NH ₂) ₂ * H ₂ O + CaCl ₂ * 4H ₂ O
4	11,15	24,30	35,15	31,40	16,26	35,43	48,32	16,87	1,36	51,93	29,84	CaCl ₂ * 4H ₂ O + CaCl ₂ * 2CO(NH ₂) ₂ * H ₂ O
5	11,85	18,54	35,81	33,80	17,90	28,01	54,09	17,83	1,03	51,61	29,53	То же
6	11,83	12,13	38,65	37,39	18,89	19,37	61,74	19,28	0,87	51,74	28,11	- " -
7	11,75	6,72	41,92	39,61	19,46	11,13	69,41	17,35	0,42	51,78	30,45	- " -
8	11,62	4,29	44,23	39,90	19,32	7,14	73,54	16,38	0,12	52,70	30,80	- " -

9	10,90	-	49,20	28,51	18,14	-	81,86	14,94	-	53,79	31,27	- " -
10	9,27	37,02	25,20	30,68	12,96	51,76	35,25	17,83	51,11	16,49	14,57	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
11	12,99	41,56	16,85	28,61	18,19	58,22	23,60	16,87	53,67	15,60	13,86	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
12	13,03	44,04	14,00	28,93	18,33	61,97	19,70	22,06	53,31	8,92	15,71	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
13	11,82	47,79	11,43	28,96	16,64	67,27	16,09	27,33	57,64	0,89	14,14	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
14	10,33	51,21	9,38	29,07	14,57	72,20	13,23	25,34	60,62	0,47	13,57	То же
15	9,96	53,85	6,98	29,21	14,07	76,07	9,86	24,35	61,89	0,23	13,53	- " -
16	9,74	55,82	5,21	29,23	13,76	78,88	7,36	21,86	63,16	0,12	14,86	- " -
17	10,60	60,20	-	29,20	14,97	85,03	-	22,86	63,16	-	13,98	- " -
18	15,58	36,36	16,67	31,39	22,71	52,99	24,30	46,68	25,72	15,60	12,00	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O}$
19	19,41	26,34	22,34	31,91	28,51	38,69	32,80	47,11	24,43	17,39	11,07	То же

20	20,16	18,52	25,32	35,60	31,92	28,76	39,32	47,55	23,14	19,17	10,14	- " -
21	21,33	14,80	26,38	37,48	34,12	23,68	42,20	52,36	15,00	22,86	9,78	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
22	22,65	10,50	28,83	38,02	36,55	16,94	46,51	55,87	0,92	35,87	7,34	$\text{CaCl}_2 * 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
23	23,57	7,09	31,00	38,34	38,22	11,50	50,28	56,84	0,21	36,76	6,19	То же
24	26,10	-	35,20	38,70	42,58	-	57,42	57,73	-	36,95	5,32	- " -
25	31,37	11,68	21,25	35,71	48,79	18,16	33,05	56,93	18,43	16,44	8,20	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
26	37,85	10,38	18,15	33,62	57,02	15,64	27,34	57,05	19,72	15,81	7,42	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
27	47,87	8,24	15,67	28,72	66,46	11,56	21,98	57,17	21,00	15,18	6,65	То же
28	56,38	6,16	14,24	23,22	73,43	8,02	18,55	68,84	12,86	11,07	7,23	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
29	65,63	2,94	16,23	15,19	77,39	3,47	19,14	81,46	0,34	14,54	3,66	$\text{CaCl}_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
30	72,12	-	16,75	11,13	81,15	-	18,85	84,35	-	12,65	3,00	То же
31	54,27	8,96	13,48	23,29	70,15	11,68	17,57	72,36	19,29	1,06	7,29	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$

32	51,80	11,89	13,10	23,21	67,46	15,48	17,06	72,85	20,57	0,81	5,77	То же
33	51,45	17,76	7,49	23,30	67,08	23,16	9,77	70,84	22,29	0,38	6,49	- " -
34	54,26	17,80	4,75	23,19	70,64	23,18	6,18	72,85	21,43	0,16	5,56	- " -
35	58,00	18,90	-	23,10	75,42	24,58	-	74,35	20,14	-	5,51	- " -

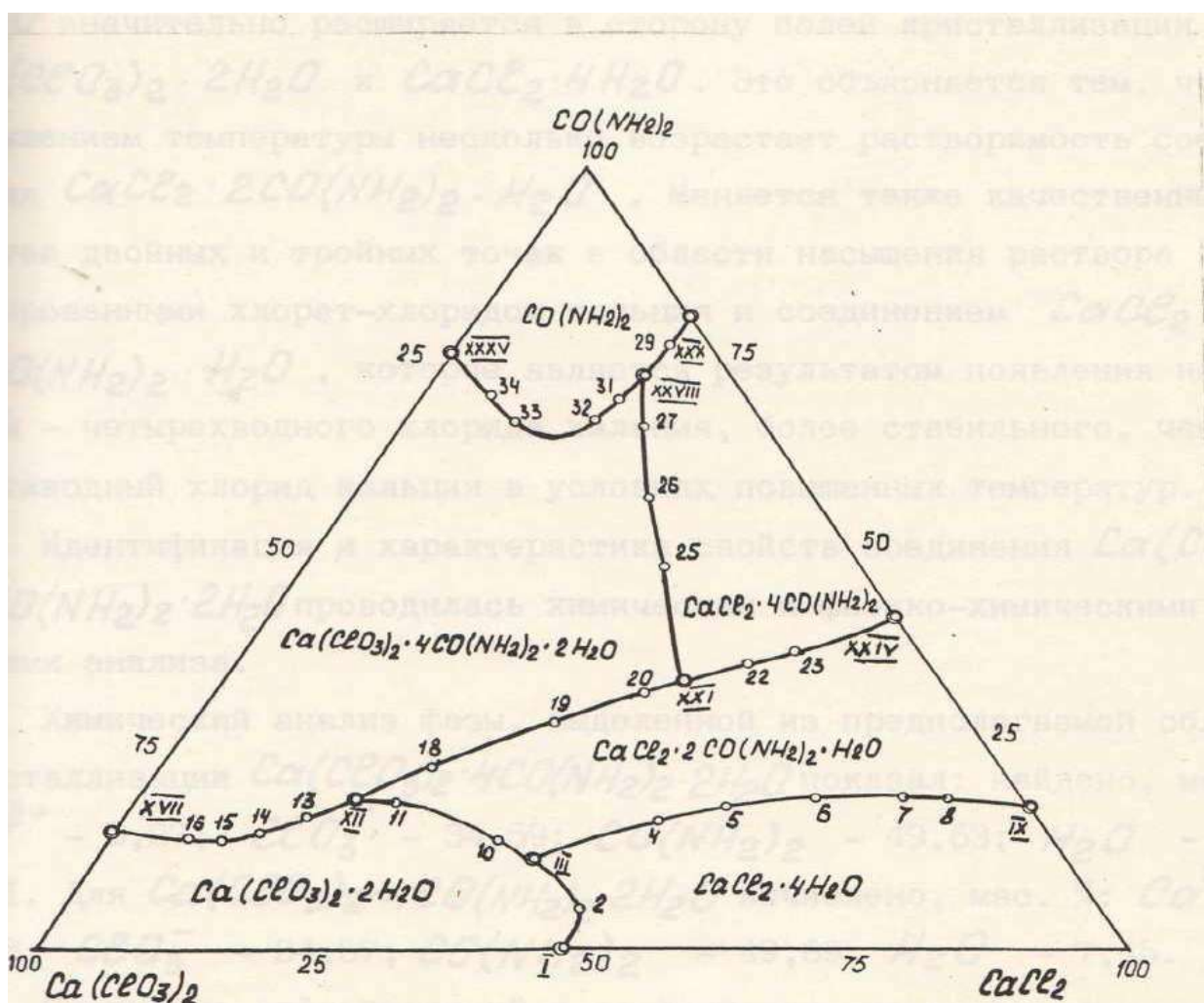


Рис. 3.10. Диаграмма растворимости системы хлорат кальция - хлорид кальция - мочевины - вода при 30°C

Это объясняется тем, что с повышением температуры несколько возрастает растворимость соединения $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Меняется также качественный состав двойных и тройных точек в области насыщения раствора гидрированными хлорат-хлоридом кальция и соединением $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, которое является результатом появления новой газы - четырехводного хлорида кальция, более стабильного, чем гестиводный хлорид кальция в условиях повышенных температур.

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 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ показал: найдено, мас. %: Ca^{2+} - 8,27; ClO_3^- - 34,59; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - 49,63; H_2O - 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, мас. %: Ca^{2+} - 8,28; ClO_3^- - 34,57; $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - 49,69; H_2O - 7,45.

Сравнение дифрактолиний и соответствующие им значения меж-т.лоскостных 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 показывает, что выделенное соединение индивидуально с присущим ему строением кристаллической решетки (рис. 3.11).

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°C (рис. 3.12). 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 наблюдается температурных эффектов, соответствующих удалению воды. Удалению кристаллизационной воды с одновременным разложением комплекса соответствует экзотермический эффект с максимумом при 285°C .

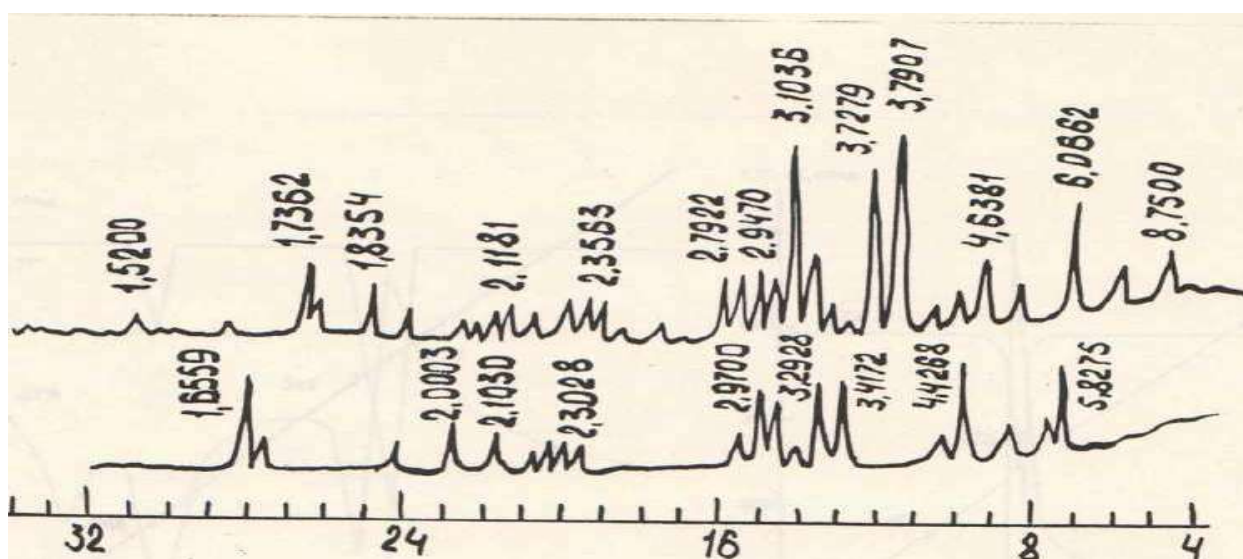


Рис. 3.11. Рентгенограммы:

1 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

2 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

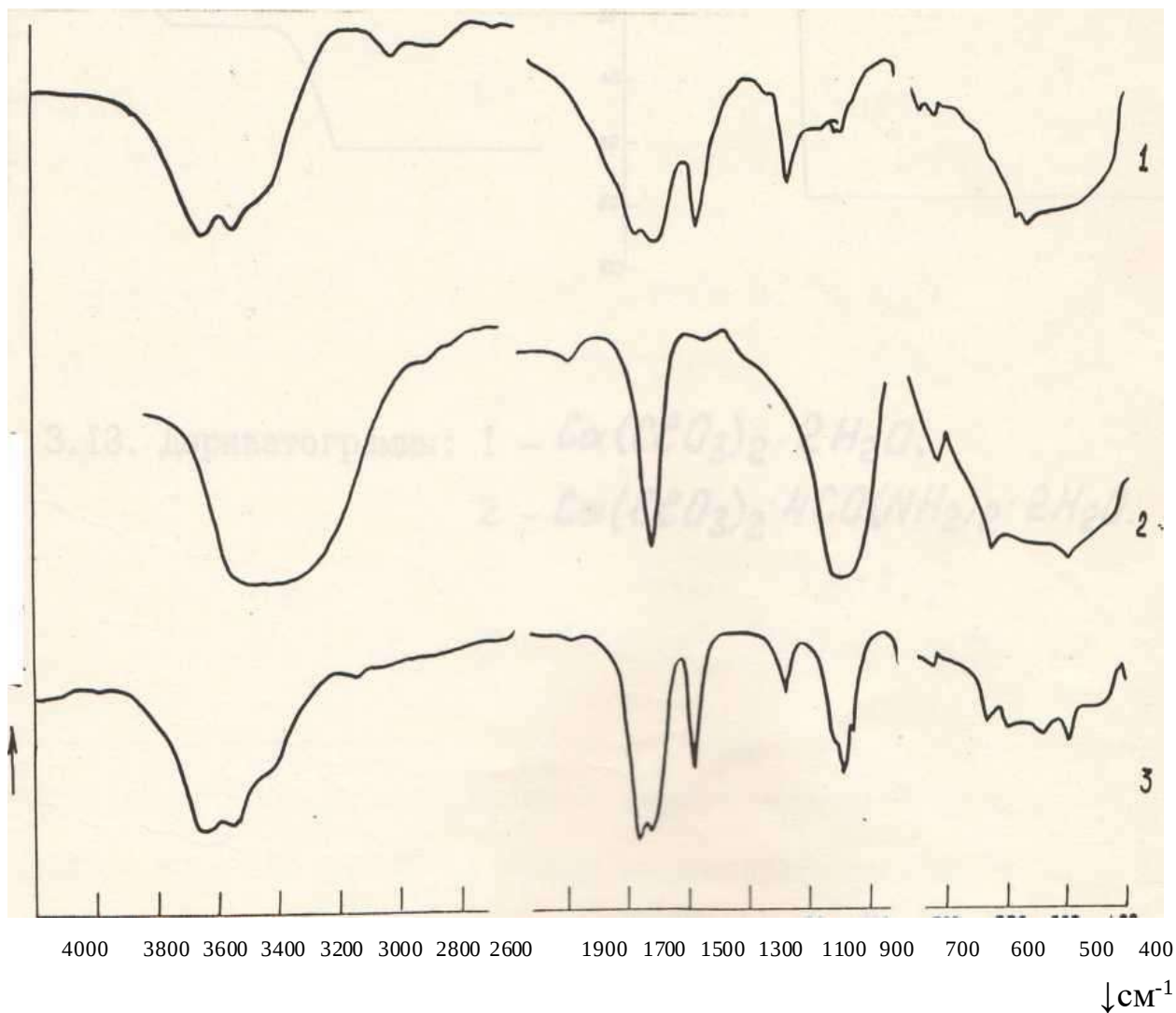


Рис. 3.12. ИК-спектры: 1 - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; 2 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
 3 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

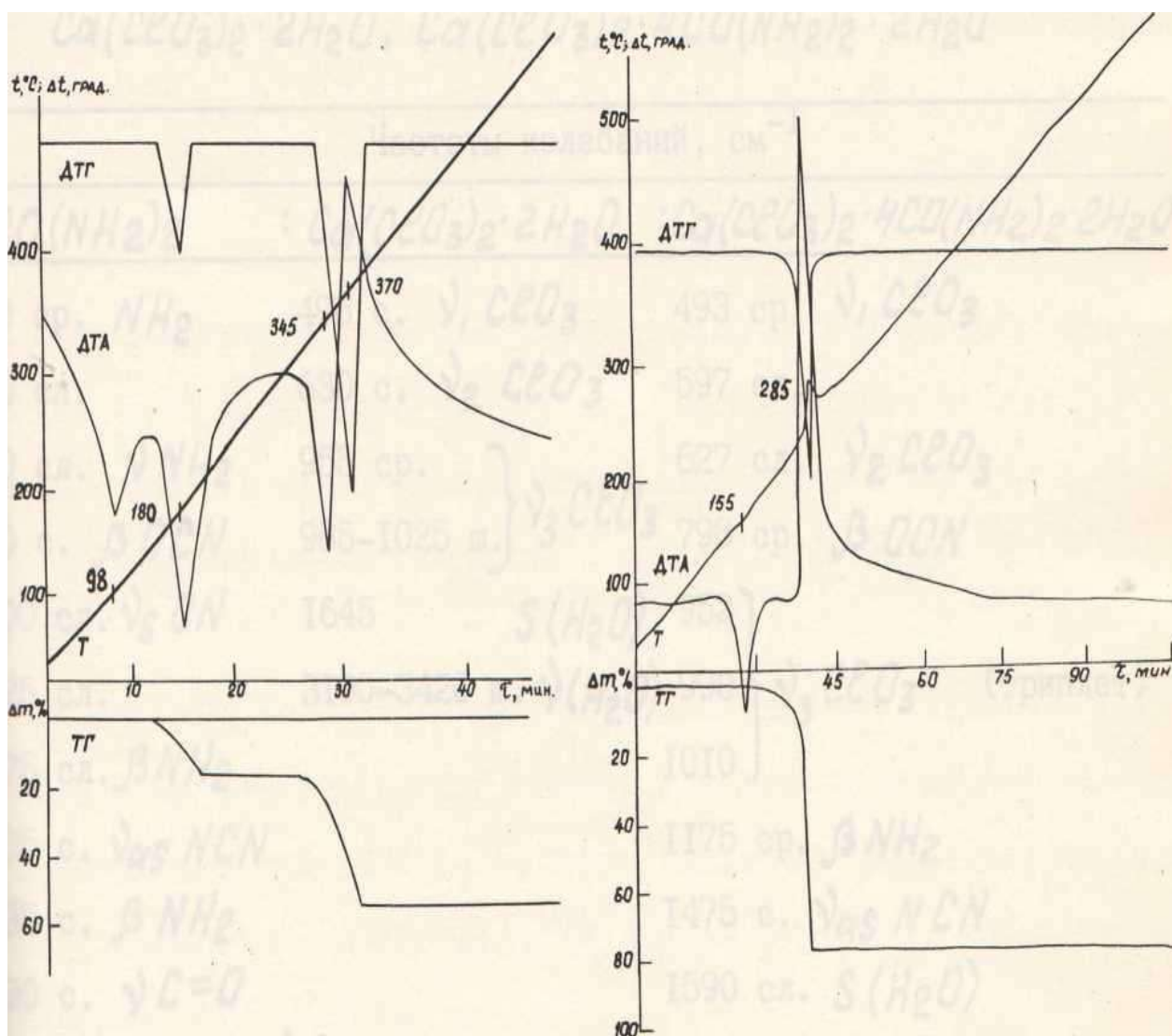


Рис. 3.13. Дериватограммы:

1 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

2 - $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 3.8

Частоты колебания и отнесение полос поглощения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$,
 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

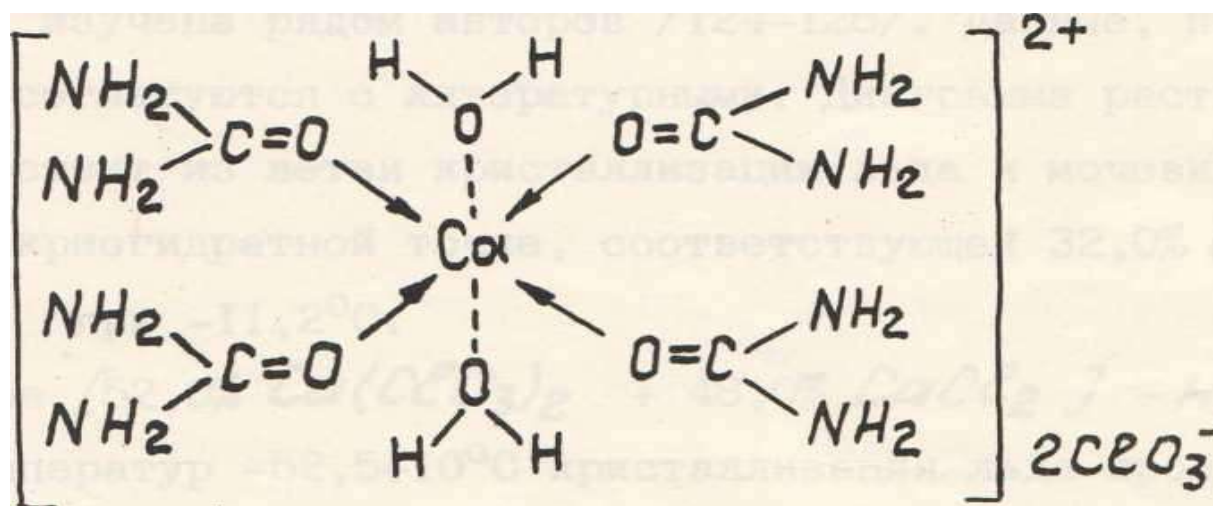
Частоты колебаний, cm^{-1}						
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$			$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
570	ср.	NH_2	498 с.	$\gamma_1 \text{ClO}_3$	493 ср.	$\gamma_1 \text{ClO}_3$
585	сл.		630 с.	$\gamma_2 \text{ClO}_3$	597 сл.	
740	сл.	γNH_2	955 ср.	$\gamma_3 \text{ClO}_3$	627 сл.	$\gamma_2 \text{ClO}_3$
810	с.	βOCN	985 – 1025 ш.		798 ср.	βOCN
1000	сл.	$\gamma_s \text{CN}$	1645	$\text{S}(\text{H}_2\text{O})$	952	$\gamma_3 \text{ClO}_3$ (триплет)
1025	сл.		3190-3420 ш.	$\gamma (\text{H}_2\text{O})$	990	
1175	сл.	βNH_2			1010	
1485	с.	$\gamma_{as} \text{NCN}$			1175 ср.	βNH_2
1635	с.	βNH_2			1475 с.	$\gamma_{as} \text{NCN}$
1690	с.	$\gamma_c = 0$			1590 сл.	$\text{S}(\text{H}_2\text{O})$
3280		$\beta \text{NH}_2 + \gamma_c = 0$			1625 с.	βNH_2
3360		$\gamma_s \text{NH}_2$			1664 с.	$\gamma_c = 0$
3470		$\gamma_{as} \text{NH}_2$			3220 пл.	
					3350	$\gamma_s \text{NH}_2$
					3465	$\gamma_{as} \text{NH}_2$
					3310- 3390	$\gamma (\text{H}_2\text{O})$

По данным ИК-спектроскопических исследований (рис. 3.13, табл. 3.8)
 спектры мочевины и хлорат-иона (ClO_3^-) содержат все присущие им полосы

валентных и деформационных колебаний и согласуются с литературными /100, 122/. 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 26 см^{-1} по сравнению со спектром тетрагональной мочевины. Положение частот γ_{CN} и γ_{NH_2} изменяется незначительно. Такое изменение колебательных частот молекулы соединения свидетельствует о наличии координации иона кальция через кислород $\text{C}=\text{O}$ группы карбамида. Полоса γ_{asCN} синглетна, имеет малую ширину, что указывает на эквивалентность всей молекулы мочевины, 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 обнаружена при 1590 см^{-1} , а его валентные колебания, по-видимому, совмещаются с полосами γ_{sNH_2} и γ_{asNH_2} группы и наблюдаются в интервале $3310\text{--}3490\text{ см}^{-1}$.

С учетом данных химического, термического и ИК - спектроскопического анализов соединения $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -



имеет структуру типа аквокомплекса, где ион кальция с мочевиной связан типичной координационной связью, а кристаллизационная вода с кальцием типа водородной. Хлорат-ион находится во внешней сфере комплекса.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ХЛОРАТ-ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ, ХЛОРАТ НАТРИЯ И МОЧЕВИНУ

4.1 Политерма растворимости системы мочевины - /52,0% хлорат кальция + 48,0% хлорид кальция/ - вода

Сведения по растворимости в системе из хлората, хлорида кальция, мочевины и воды в литературе отсутствуют. Поэтому, для характеристики поведения мочевины, хлората и хлорида кальция в водной среде при их совместном присутствии в широком температурном и концентрационном интервале визуально-политермическим методом изучена растворимость в системе мочевины - /52,0% хлорат кальция + 48,0% хлорид кальция/ - вода, являющейся сечением чет- зерной системы $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ - CaCl_2 - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - H_2O /123/.

Бинарная система мочевины - вода, входящая в состав исследуемой системы, изучена рядом авторов /124-128/. Данные, полученные нами, хорошо согласуются с литературными. Диаграмма растворимости системы состоит из ветви кристаллизации льда и мочевины, пересекающихся в криогидратной точке, соответствующей 32,0% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 68,0% H_2O при $-11,2^\circ\text{C}$.

В системе $[52,0\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 48,0\% \text{CaCl}_2] - \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $-52,5 \div 10^\circ\text{C}$ кристаллизация льда продолжается до 39,2%-ного содержания суммы солей при $-52,5^\circ\text{C}$, а выше этой температуры и концентрации кристаллизуется шестиводный хлорид кальция.

Политерма растворимости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - [52,0\% \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 48,0\% \text{CaCl}_2] - \text{H}_2\text{O}$ изучена с помощью семи внутренних разрезов (рис. 4.3, приложение). Из них 1-3 проведены со стороны мочевины - вода к составу 51,5% раствора суммы солей, IV, V - со стороны $[52,0\% \text{хлорат кальция} + 48,0\% \text{хлорид кальция}] - \text{вода}$ к вершине мочевины, а VI и VII соответственно от состава растворов $[28,0\% \Sigma \text{солей} + 46,0\% \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 26,0\% \text{H}_2\text{O}]$ и $36,0\% \Sigma \text{солей} + 30,0\% \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 34,0\% \text{H}_2\text{O}$ к полюсу воды.

На основе политерм растворимости бинарных систем и внутренних

разрезом построена диаграмма растворимости системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [52,0% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 48,0% CaCl_2] – CaCl_2 от - 57,6 до 50°C (рис. 4.1), на которой разграничены поля кристаллизации льда, мочевины, шестиводного хлорида кальция и соединения состава $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Указанные поля сходятся в двух тройных точках системы, для которых установлены температуры кристаллизации и составы равновесного раствора. Характеристика двойных и тройных точек системы мочевины – [52,0% хлорат кальция + 48,0% хлорид кальция] - вода приведены в таблице 4.1.

На политермической диаграмме нанесены изотермы растворимости через каждые 10°C, полученные интерполяцией данных по разрезам. Построены проекции политермических кривых растворимости на боковые стороны мочевины - вода и [52,0% хлорат кальция + 48,0% хлорид кальция] - вода (рис. 4.4, приложение).

Согласно диаграммам растворимости в изученной системе образуется соединение состава $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что имело место при изучении системы хлорат кальция - хлорид кальция - мочевины - вода при 12, 20 и 30°C. Начало образования $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в системе соответствует тройной точке, отвечающей составу: 12,4% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 37,0% Σ [52,0% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 48,0% CaCl_2], 50,6% H_2O при - 57,6°C, где кристаллизуется соединение совместно со льдом и шестиводным хлоридом кальция. Согласно диаграмме растворимости в интервале температур - 57,6 ÷ -25,7°C и концентрациях мочевины 12,4 ÷ 39,4% происходит кристаллизация $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ совместно со льдом. Дальнейшее повышение температуры и концентрации мочевины приводит к выделению последней из раствора с соединением. Шестиводный хлорид кальция может существовать с $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в донной фазе лишь в интервале температур - 57,6 ÷ -5,0°C.

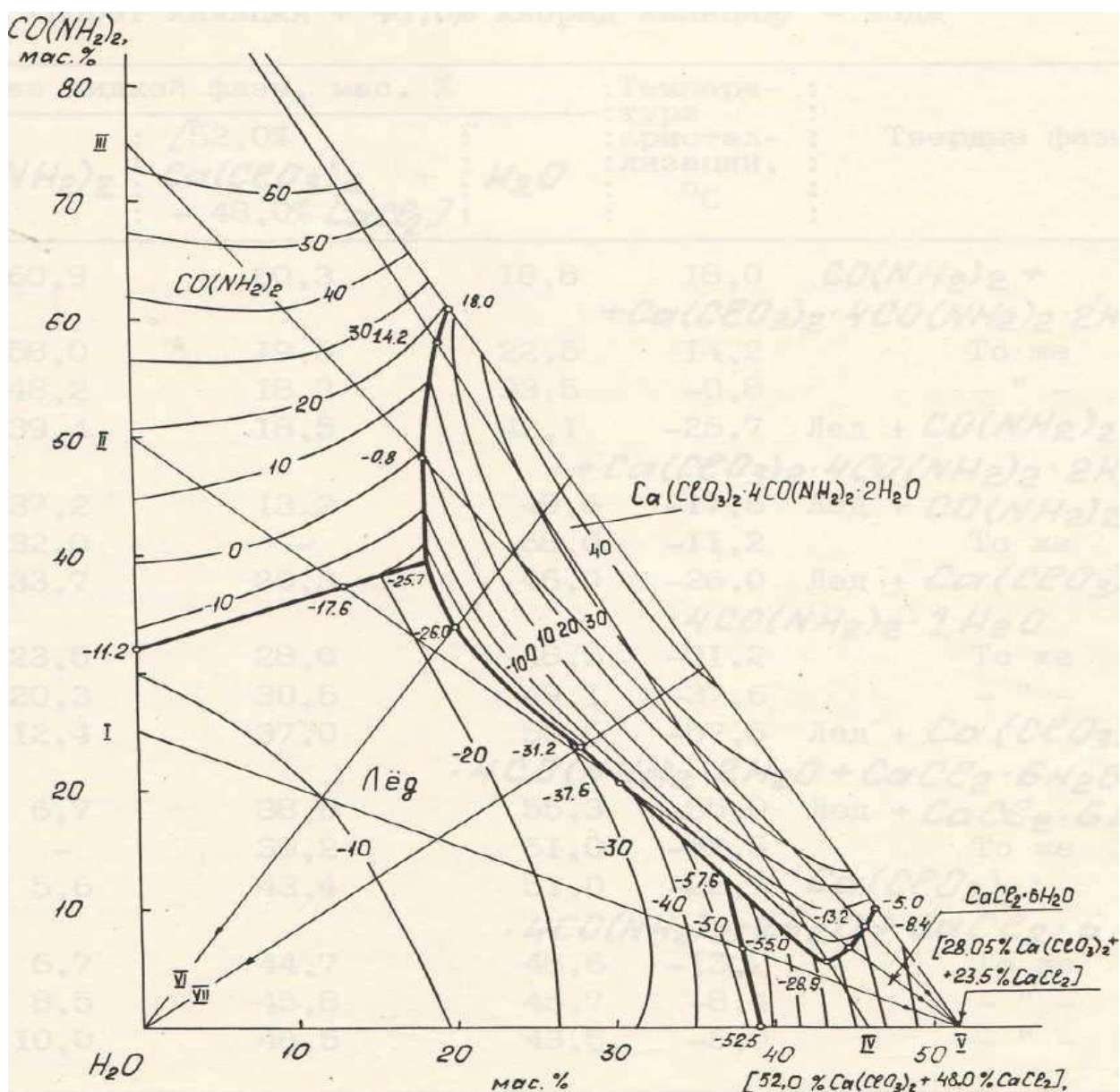


Рис. 4.1. Политерма растворимости системы мочевины [52,0% хлорат кальция + 48,0% хлорид кальция] - вода.

Таблица 4.1

Двойные и тройные точки системы мочевины – [52,0% хлорат кальция + 48,0% хлорид кальция] - вода

Состав жидкой фазы, мас. %			Температура кристаллизации, °С	Твердые фазы
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	[52,0% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 48,0% CaCl_2]	H_2O		
60,9	20,3	18,8	18,0	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
58,0	19,5	22,5	14,2	То же
48,2	18,3	33,5	-0,8	- " -
39,4	18,5	42,1	-25,7	Лёд + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
37,2	13,2	49,6	-17,6	Лёд + $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$
32,0	-	68,0	-11,2	То же
33,7	20,3	46,0	-26,0	Лёд + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
23,5	28,0	48,5	-31,2	То же
20,3	30,6	49,1	-37,6	- " -
12,4	37,0	50,6	-57,6	Лёд + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6,7	38,0	55,3	-55,0	Лёд + $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
-	39,2	61,0	-52,5	То же
5,6	43,4	51,0	-28,9	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
6,7	44,7	48,6	-13,2	То же
8,5	45,8	45,7	-8,4	- " -
10,0	46,5	43,5	-5,0	- " -

4.2 Растворимость в системе мочевины – [20,0% хлорат кальция

+ 26,0% хлорид кальция + 54,0 вода] - хлорат натрия

Исследование системы [20,0% хлорат кальция + 26,0% хлорид кальция + 54,0% вода] - мочевины, являющейся составной частью изучаемой системы, показало наличие трех ветвей кристаллизации - а диаграмме растворимости, соответствующих шестиводному хлориду кальция, диакватетракарбамидохлорату кальция и мочеvine. Кристаллизация шестиводного хлорида кальция продолжается до 13,4% содержания мочевины при $-30,4^{\circ}\text{C}$. От этой точки начинается ветвь кристаллизации $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, пересекающаяся с ветвью кристаллизации мочевины в переходной точке, лежащей при 57,7% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 42,3% [20,0% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 26,0% CaCl_2 + 54,0% H_2O] при $10,1^{\circ}\text{C}$.

Бинарная система хлорат натрия - вода изучена авторами [129-132]. Наши данные хорошо согласуются с известными ранее. Диаграмма растворимости системы [20,0% хлорат кальция + 26,0% хлорид кальция + 54,0% вода] - хлорат натрия в интервале температур - $4,4 + 80^{\circ}\text{C}$ характеризуется наличием ветви кристаллизации $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaCl

Растворимость в системе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - [20,0% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 26,0% CaCl_2 + 54,0% H_2O] - NaClO_3 изучена от эвтектической точки замерзания до $80,0^{\circ}\text{C}$ с помощью девяти внутренних разрезов (рис. 4.5, приложение). По совокупности данных политерм бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы мочевины - [20,0% хлорат кальция + 26,0% хлорид кальция + 54,0% вода] - хлорат натрия (рис. 4.2). На фазовой диаграмме состояния системы разграничены поля кристаллизации $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и NaCl .

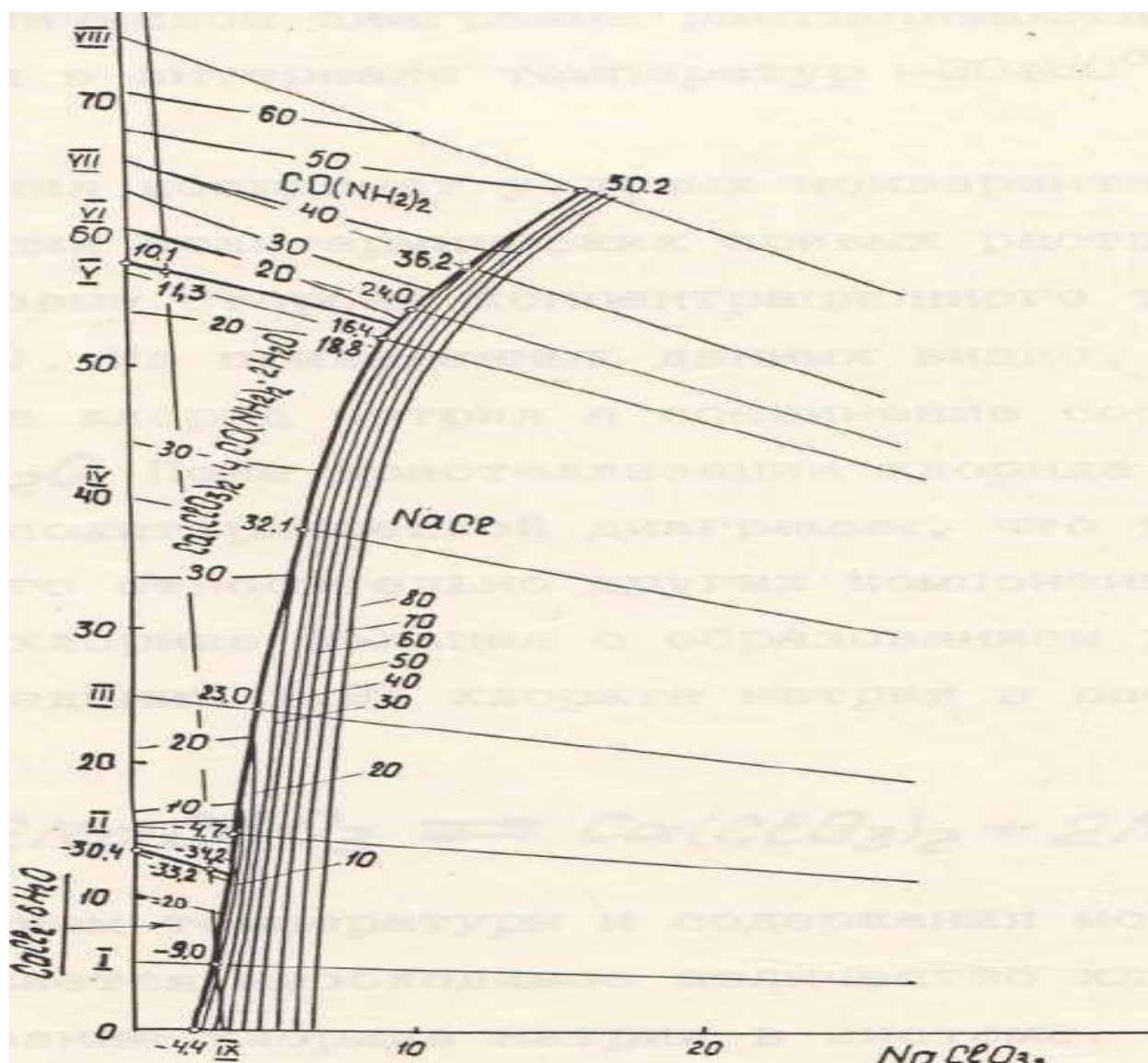
Таблица 4.2

Двойные и тройные точки системы мочевины - [20,0% хлорат кальция

+26,0% хлорид кальция + 54,0% вода] - хлорат натрия

Состав жидкой фазы, мас. %			Температура кристаллизации, °C	Твердые фазы
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	[20,0% $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ + 26,0% CaCl_2 + 54,0% H_2O]	NaClO_3		
63,2	20,8	16,0	50,2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{NaCl}$
57,3	30,9	11,8	36,2	То же
54,1	35,9	10,0	24,0	- " -
52,8	37,9	9,3	16,4	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
57,0	41,8	1,3	11,3	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
57,7	42,3	0	10,1	То же
52,0	39,1	8,9	18,8	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
37,4	56,6	6,0	32,1	То же
24,0	71,8	4,2	23,0	- " -
12,5	83,9	3,5	-4,7	- " -
11,4	85,2	3,4	-34,2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
11,9	85,0	3,0	-33,2	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * \text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O}$
13,4	86,6	0	-30,4	То же
0	98,1	1,9	-4,4	$\text{CaCl}_2 * 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
4,8	92,6	2,6	-9,0	То же

Рис. 4.2 Политерма растворимости системы мочевина – [20,0% хлорат кальция + 26,0% хлорид кальция + 54,0% вода] - хлорат натрия.



Поля сходятся в двух тройных точках совместного существования трех различных твердых фаз. Составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации приведены в таблице 4.2.

На политермической диаграмме растворимости нанесены изотермии растворимости в интервале температур $-30 \div 80^\circ\text{C}$ через каждые 10°C .

Для уточнения координат узловых неинвариантных точек системы - эстроены проекции политермических кривых растворимости на

соответствующие боковые стороны концентрационного треугольника (рис. 4.6, приложение). Из приведенных данных видно, что в изученной системе образуется хлорид натрия и соединение состава $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Поле кристаллизации хлорида натрия занимает основную часть политермической диаграммы, что указывает на малую растворимость его относительно других компонентов системы.

Конверсия хлорида кальция с образованием хлорида натрия начинается при введении 1,9% хлората натрия в раствор хлорат-хлорида кальция.



С увеличением температуры и содержания мочевины в растворе несколько повышается необходимое количество хлората натрия, вызывающего образование хлорида натрия в системе. Соединение $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в системе образуется в концентрационном интервале мочевины 11,94÷57,7%, оно хорошо растворимо в воде, с повышением температуры растворимость увеличивается (табл. 4.3., приложения).

ВЫВОДЫ

1. Визуально-политермическим и изотермическим (12, 20, 30°C)

методами растворимости исследованы гетерогенные равновесия в водных системах из мочевины, хлората, хлорида натрия и кальция. При этом установлено, что:

- в тройной системе хлорат кальция - хлорид кальция - вода, представляющая собой простой эвтонический тип, имеет место взаимное высаливающее действие компонентов друг на друга, возрастающее с ростом температуры. Хлорид кальция обладает большим высаливающим действием на хлорат кальция;

- в водных системах из мочевины, хлората, хлорида кальция и натрия наблюдается образование соединений составов $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, для которых установлены температурные и концентрационные пределы существования;

- мочевины в хлоратно-хлоридных комплексах координирована к ионам кальция через кислород карбонильной группы. В соединении $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизационная вода находится во внутренней, а анион - во внешней координационной сфере комплекса;

- термическое разложение хлоридных комплексов мочевины происходит -ступенчато, а хлоратного - в одну стадию. Устойчивость их располагается в ряду $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 < \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2. Изучением процесса кристаллизации $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из раствора хлората, хлорида кальция и карбамида установлены температурные и концентрационные зависимости выхода целевого продукта. Выявлены оптимальные условия конверсии хлората натрия раствором хлората, хлорида кальция в присутствии карбамида. Установлена степень превращения хлорида кальция в хлорат кальция в зависимости от содержания хлората натрия.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.	
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ДЕФОЛИАЦИИ И ДЕСИКАЦИИ	
ХЛОПЧАТНИКА.....	7
1.1. Характеристика основных видов дефолиантов и десикантов хлопчатника	7
1.2. Химические и физико-химические основа получения хлоратов щелочных и щелочно - земельных металлов	17
1.3. Физико-химическое исследование систем, включающих мочевины, хлораты и хлориды натрия и кальция	23
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	27
2.1. Методы химического и физико-химического анализа..	27
2.2. Физико-химические методы исследования твердых фаз	28
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРОЙНЫХ И ЧЕТВЕРНЫХ	
ВОДНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ МОЧЕВИНУ, ХЛОРАТ И	
ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ	30
3.1. Изотерма растворимости системы хлорат кальция - хлорид кальция - вода при 12 и 30°C	30
3.2. Растворимость в системе хлорид кальция - мочевины - вода при 12 и 20°C	35
3.3. Изотермическая диаграмма растворимости четверной системы хлорат кальция - хлорид кальция - мочевины - вода при 12, 20, 30°C	41
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ,	
ВКЛЮЧАЮЩИХ ХЛОРАТ- ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ, ХЛОРАТ НАТРИЯ И	
МОЧЕВИНУ	67

4.1. Политерма растворимости системы мочевины - /52,0% хлорат кальция +48,0% хлорид кальция/ - вода.....	67
4.2. Растворимость в системе мочевины - /20,0% хлорат кальция + 26,0% хлорид кальция + 54,0% вода/ - хлорат натрия	71
ВЫВОДЫ	75
ЛИТЕРАТУРА	78
ПРИЛОЖЕНИЯ	78

ЛИТЕРАТУРА

1. Дефолианты и десиканты хлопчатника серии УДМ. - Ташкент: Фан, 1981. - С. 16.
2. А.с. 843910 СССР, А 0147/28; А 0159/08. Состав для дефолиации хлопчатника /М.Н.Набиев, С.Тухтаев, Р.Э.Шаммасов и др. (СССР). Оpubл. в Б.И., 1981, № 25. - С. 24.
3. Дефолианты и десиканты хлопчатника серии УДМ. - Ташкент: Фан, 1987. - С. 40.
4. Дубровицкий А.М., Шерешевский А.И. Технология минеральных удобрений. - М.: Госхимиздат, 1947. - 424 с.
5. Клевке В.А., Поляков Н.Н., Арсентьев Л.З. Цианамид кальция. В кн.: Технология азотных удобрений. - МГНТИ хим. мет., 1963, Глава VI. - С. 227-239.
6. Химия и технология минеральных удобрений /С.А.Сигов, З.М.Лейкин, Р.И.Дайчи, Ш.А.Якубов. - Ташкент: Фан, 1966. - С. 210.
7. Тезисы научно-исследовательских работ по химикотехнологическому строительству и общетехническим факультетам /С.А.Сигов, З.М.Лейкин, Ш.А.Якубов, Р.И.Дайчи и др.; ТашПИ. - Ташкент: Фан, 1967. - С. 24.
8. А.с. 248641 СССР, С 01С3/18. Способ получения цианмида кальция /Н.А.Соколов, Б.А.Редошкин, А.М.Павлов и др. (СССР). - Оpubл. в Б.И., 1969, № 24. - С. 16.
9. А.с. 8I27I3 СССР, С 0IC3/I8. Способ получения цианмида кальция /В.Г.Голов, А.И.Рысихин, А.В.Печников, Е.С.Баркина и др. (СССР). - Оpubл. в Б.И., 1981, 10. № - С. 86.
10. Патент № 55-80718 Япония. Получение цианамида кальция /Хаяси Тоецзи Като Масао. - 1980. - РЖХ, 1982, № 1, ЛЗ9П.
11. Пивоваров А.А. Вопросы химии и химической технологии 1980. - № 59. - С. 116-119.
12. Переработка цианистого водорода в цианамид кальция /В.Д.

Пархоменко, Б.И. Мельников и др. //Химическая технология. - 1981. - № 3. - С. 24-27.

13. Григорьян Х., Досоян Л.Д. Синтез цианамидов кальция из природного газа, аммиака и известняка //Ж. промышленность Армении. - 1963. - № 2. - С. 51-52.

14. Стонов Л.Д. Дефолианты и десиканты. - М.: Госхимиздат, 1961. - 100 с.

15. Пругалов А.М. Предуборочное удаление листьев хлопчатника. - Ташкент: АН УзССР, 1955. - 56 с.

16. Основные итоги исследований дефолиации хлопчатника цианамидом кальция с кальциевой селитрой /М.Н.Набиев, Ю.И.Шакиров, У.Мухитдинов, В.М.Рубо и др. - //Механизация хлопководства. - 1960. - № 5. - С. 7-20.

17. О технической и хозяйственной эффективности препаратов для дефолиации хлопчатника /И.О.Костенко, И.И.Лемешко, М.В.Куликова //Хлопководство. - 1960. - № 8. - С. 29-36.

18. Раковская М.В. Цианамид натрия - препарат для удаления листьев хлопчатника //Докл. АН УзССР. - 1954. - № 6. - С. 73-74.

19. Гольдберг Н.А. Новые цианамидные препараты для дефолиации хлопчатника. - В кн.: Новые препараты для предуборочного обезлиствления хлопчатника. - М.: Сельхозгиз, 1957. - С. 73-77.

20. Закиров Т.С. Химическая дефолиация и десикация хлопчатника. - Ташкент: Узбекистан, 1968. - 312 с.

21. Рекомендации по химической дефолиации и десикации хлопчатника на 1970 год. - Ташкент: МСХ УзССР. - С. 24.

22. Гольдберг Н.А., Голов В.Г. Свободный цианамид как дефолиант //Хлопководство. - 1961. № 6. - С. 36-37.

23. Отчет Дзержинского филиала ГИАП по теме: Стабилизация водных растворов цианамидов и разработка технологии получения препарата для дефолиации хлопчатника на этой основе. - Дзержинский филиал ГИАП,

1963. - 134 с.

24. Эффективность дефолианта "ЦАКС" на средневолокнистых сортах хлопчатника /М.Н.Набиев, С.Тухтаев, Р.Э.Шаммасов. Р.Э.Алиев //Хлопководство. - 1979. № 8. - С. 17.

25. Ash A., Karr E A. Magnesium chlorate product os a new cotton defotiant // Agv. Chem. – 1953. - 8. - № 7 p. – 107 -111

26. Новые химические препараты для удаления листьев хлопчатника /Ф.М.Мауер, М.А.Матвеев, Л.А.Абрамова, А.П.Завьялов //Изв. АН УзССР. - 1956. - Т. I. - Вып. 15. - С. 15-22.

27. Ракитин Ю.В., Овчаров К.Е., Бреgetова Л.Г. Новые химические средства предуборочного удаления листьев у хлопчатника //Физиология растений. - 1955. - Т. 2. - В. 2. - С. I77-I8I.

28. Королев Л.И., Войтехова В.А., Стонов Л.Д. Хлорат магния - эффективный дефолиант хлопчатника. - В кн.: Неорганические инсектициды, фунгициды и зооциды /Под ред. Орлова В.И. - М.: Госхимиздат, 1960. -С. 208.

29. Закиров Т.С., Эмих Б.А. Сравнительное испытание десикантов хлопчатника //Сельское хозяйство Узбекистана. - 1961. - № 9. - С., 48-50.

30. Королев Л.И., Стонов Л.Д., Сергеева Т.А. Новые, дефолианты и десиканты хлопчатника //Хлопководство. - 1960. -№ 5. - С. 30-34.

31. Бокарев К.С. Дефолианты и десиканты растений. - М.:Наука, 1965. - 48 с.

32. Закиров Т.С. О сроках дефолиации хлопчатника //Хлопководство. 1962. - № 9. - С. 13-17.

33. Болтенков Н.В., Шигабутдинова С.С. Хлорат-хлориды как дефолианты и десиканты //Хлопководство. - 1964. - № II. - С. 48-50.

34. Патент 2749227 США. Method of defoliating with sodium chlorat and sodium metalovate. // Jroin W. Bales – РЖХ, 1958, № 5, 15605

35. Куликова М.В. Испытание новых препаратов для предуборочного удаления листьев хлопчатника //Соц. сельское хозяйство Узбекистана. - 1957. - № 7. - С. 19-22.

36. Мельников Н.Н. Химия и технология пестицидов. - М.: Химия, 1974. - 768 с.
37. Альтерн Дж. Клинглин Г., Вольф Д. Борьба с сорными растениями. - М.: Изд-во ИЛ, 1953. - 316 с.
38. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. - М.: Химическая литература, 1962. - С. 46-47.
39. Справочник по растворимости /Отв. ред. В.В.Кафаров. - М. - Л.: АН СССР, 1961. - Т. I. - Кн. 1. - 960 с.
40. Баскаков Ю.А. Неорганические соединения, применяющиеся в качестве гербицидов, дефолиантов и десикантов. - В кн. - Химические средства стимуляции и торможения физиологических процессов растений. - М.: АН СССР, 1958. - С. 47-58.
41. Патент 2704243 США. Method of defoliation //Frank Y. Seibevt, Bound Вгоок, N.Y.-C.A., 1956, v. 50, 11232.
42. Ракитин Ю.В., Овчаров К.Е. Стимуляторы и гербициды в хлопководстве. - М.: АН СССР, 1957. - 148 с.
43. Мауер Ф.М. Испытание новых химических препаратов для предуборочного удаления листьев хлопчатника в Узбекской ССР. - В кн.: Новые препараты для предуборочного обезлиствления хлопчатника. - М.: Сельхозгиз, 1957. - С. 27-37.
44. Ракитин Ю., Овчаров К., Бреgetова Л. Хлорат магния - эффективный-дефолиант хлопчатника //Хлопководство. - 1956. - №6. - С. 32-35.
45. А.с. 127517 СССР. Способ получения хлорат-хлорид кальция дефолианта /С.Н.Шойхет, В.Ф.Чернов, С.Е.Заславский, М.З. Канель (СССР). - Опул, в РЖХ, 1961, П Л487.
46. А.с. 142837 СССР. Содово-известковый способ получения хлорат-хлорид кальция дефолианта /С.Н.Шойхет, С.Е.Заславский, З.М.Капель - Опул, в Б.И., 1961, № 22. Кл. 45 I,5. -С.61.
47. Закиров Т.С., Эмих Б.А, Раковская М.В. Итоги исследований

СоюзНИХИ по дефолиации и десикации хлопчатника //Тез.докл. республ.научно-методич. совещания по изучению и использованию дефолиантов, десикантов и гербицидов в хлопководстве. - Ташкент: АН УзССР, 1962. - С. 27-38.

48. Королев Л., Войтехов В., Стонов Л. Что показали исследования дефолиантов и гербицидов в хлопководстве //Хлопководство. - 1959. - № 7. - С. 31-39.

49. Закиров Т.С. Результаты и перспективы работ по дефолиации хлопчатника //Хлопководство. - 1960. - № 3. - С. 50-51.

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

51. Набиев М.Н., Тухтаев С. и др. Новые дефолианты типа УДМ //Сельское хозяйство Узбекистана. - 1980. - № 8. - С. 18-19.

52. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. - М.: Гос. научно-техн. изд-во хим. литры, 1962. - 723 с.

53. Попов Н.' Дефолиация и десикация хлопчатника в США //Хлопководство. - 1959. - № 8. - С. 61-65.

54. Королев Л.И., Стонов Л.До, Сергеева Т.А. Новые дефолианты и десиканты хлопчатника //Хлопководство. - 1960. - № 5. - С. 30-34.

55. Куликова М.В. Результаты производственных испытаний дефолиантов и десикантов хлопчатника. - Механизация хлопчатника. //Физиология растений. - 1961. - № 9. - С. 6-10.

56. Новые дефолианты и десиканты хлопчатника /Ю.В.Ракитин, К.С. Бокарев. В.А.Крафт и др. //Физиология растений. - 1961. - № 8. - В. 4. - С. 506-511.

57. Goyette У,Е. Abscission inducing activity of a series of trialkyl phosphorotrithiophosphites. - Proc. III - th. Ann. Beltwide cotton Defol and Physiol Conf. Birgmingham. Ald.

58. Ленник Е. Новые дефолианты //Хлопководство. - 1968. - № 8. - С. 57.

59. Патент 2682554 США. Preparation of trialkyl triphosphites / Wille. Ж Crouch and Robert T. Werkman, Batlesviite, Okld, assignors to Rhittips Petroleum Company, a comparison of Delavare No. Drawing Application December, 28,1948. Serial No 67747 (Cl 260-461).
60. Патент 2943107 США. Process of preapavina tributil phosphorot Rithtoat / Kenneth H Ratten burg, Kauses City. -С.А, 1960v. 54. 2O876.
61. Справочник. Химические средства защиты растений (пестициды) /Н.Н.Мельников, К.В.Новожилов, Т.Н.Пылова. - М.: Химия, 1980. - 288 с.
62. Патент 2965467 США. Method of defoliating plants /Francis X. Markiey Fennodana С.А-, 1961, v. 55, 9772.
63. А.с. 176295 СССР, Кл. С 07-f; 120, 26 оч. Способ получения S,S,S -трибутилтритиофосфата (бутифоса) /Е.Г.Бондаренко, И.Л.Богатерев (СССР). - Оpubл, в Б.И., 1965, № 22, С.28.
64. А.с. 184864 СССР. Кл. С 07 f; 120, 24/06. Способ получения S,S,S -триалкилтритиофосфатов /Н.К.Близнюк, З.Н.Кваша, Б.Я.Либман, П.В.Вершинин и др. (СССР). - Оpubл, в Б.И., 1966, 16. С.16.
65. Закиров Т.С., Раковская М.В. Бутифос - новый эффективный дефолиант хлопчатника //Сельское хозяйство Узбекистана. - 1962. -№ 9. - С. 12-15.
66. Стонов Л.Д. Новые дефолианты и десиканты хлопчатника //Хлопководство. - 1962. - № 7. - С. 6-10.
67. Стонов Л.Д. Новые дефолианты и десиканты хлопчатника и некоторые особенности их действия: Автореф. дис. канд. с./х. наук. - Л., 1965. - 20 с.
68. Рогова З.И., Барьетас П.К. Эффективность дефолиации в различные сроки //Сельское хозяйство Узбекистана. - 1962. - № 8. - С. 26-30.
69. Петров В.Ф., Оглоблина А.Ф., Зозуля И.С. Испытание бутифоса на дефолиации в Гиссарской долине //Хлопководство. - 1963. - . № 9. - С. 45.
70. Хлябич Г. Токсикоз совести //Литературная газета, 12(5130)от 18 марта 1987. - С. 12.

71. Цукерваник И.П. Поиски новых дефолиантов и десикантов и перспективы дальнейших исследований //Тез. докл. республ. научно-методического совещания по изучению и использованию дефолиантов и гербицидов в хлопководстве. - Ташкент: АН УзССР. - 1960.
72. Стонов Л.До, Зубкова Н.Ф. Современные проблемы дефолиации и десикации //Защита растений, - 1978. - № 8. - С. 24 -28.
73. Тураев М. Испытание новых дефолиантов для средне- и тонковолокнистых сортов хлопчатника //Экспресс-информация). - Ташкент: Уз НИИТИ, 1982. - 8 с.
74. Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А., Стонов Л.Л. Этрел как стимулятор процесса формирования отделительного слоя. - В кн.: УН Международный конгресс по защите растений //Тез.докл. советских участников конгресса по защите растений. - М. 1975. С. 64-65.
75. Левицкая В.В., Раскин М.С. Новые дефолианты //Сельское хозяйство за рубежом, серия растениеводства. — 1970. - № 7. - С. 23-25.
76. Барьетас П.К., Файзиев Ш. Препараты для дефолиации хлопчатника //Химия в сельском хозяйстве. - 1982. № -12. - С. 25-27.
77. Checalx/ Ecologu Ed, Sondkeimer, У. В. Simlone, New - York - London //Academic Preяя, - 1970 - P. 338.
78. Шрайбман С.С., Рейкефельд А.Г. Применение хлоратов калия, натрия и кальция. - М.-Л.: Оборонгиз, 1939. - 52 с.
79. Шрайбман С.С. Производство бертолетовой соли и других хлоратов." -М.7 ГОНТИНКТП, 1938, 368 с.
80. Якименко Л.М., Пасманник М.И. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. - М.: Химия, 1976. - 440 с.
81. Краткая химическая энциклопедия. - М.: Советская энциклопедия, 1967. - Т. 5, Т-Я. - 1184 с.
82. Технология производства и применение хлоратмагниевого дефолианта /Ю.М.Мартынюк, М.А.Матвеев, Л.М.Якименко, А.А.Фурман

//Химическая промышленность. - 1958. - № 7. - С. 420-423.

83. А.с. 109667 СССР. Кл. 451,5. Способ получения дефолианта /Ю.М.Мартынов, А.А.Фурман, Л.М.Якименко (СССР). - Опубл, в Б.И., 1957, № 12, - С. 95.

84. А.с. 120080 СССР. Способ получения дефолианта / Ю.М.Мартынов, А.А.Фурман, Л.М.Якименко, М.П.Назаров, С.И.Эрлих, Б.С. Рыжаков и др. (СССР). - Опубл, в Б.И., 1959, № ТО. - 54 с.

85. А.с. 1002230 СССР. С 01 В 11/14. Способ получения хлоратмагниевого дефолианта /Я.Арифов, А.А.Живолупов, Л.Н.Филатов и др. (СССР). - Опубл, в Б.И., 1983, № 9. - С. 68.

86. А.с. 114369I СССР. С 01 F 11/24, А. 01 N 59/08. Способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта /М.Н.Набиев, Р.Э. Шаммасов, С.Тухтаев, Х.Кучаров и др. (СССР). - Опубл, в Б.И., 1985, № 9, С. 84.

87. William F. Ehret .Tevnavy sustems: $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_z - \text{H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{CaCl}_2 - \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (25°C) $\text{SrCl}_2 - \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (25°C), $\text{KNO}_3 - \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (0°C) //J.Am.Chem. Sos -1932 - v.54. -p. 3126-3134

88. А.с. 979272 СССР. Способ получения хлорид-хлоратного кальций-натриевого дефолианта /В.В.Дорошенко, Г.А.Мартиросян, В.М.Бондарь, Б.А.Пыхов и др. (СССР). - Опубл, в Б.И., 1982, № 45. - С. 90. Кл. С ОТ В 11/14 0 01 F 11/24.

89. Ташкулов С.Т., Барьетас П.К. Дефолиация хлопчатника сортов "Ташкент". - Ташкент: Узбекистан, 1976. - 96 с.

90. А.с. 9I40I8 СССР. А ОТ N 59/06; А 01 N 59/26. Состав для дефолиации древеснокустарниковых растений /Г.Л.Кострова, Я.И. Мулкиджанян, В.А.Коленов - Опубл, в Б.И., 1982, № 11. - С. 13.

91. Патент 3867125 США. Composition for and Method of defoliation / John William Jenney, Montebello, Dennis Ambrose Danaghu. - Опубл, в Изобретения стран мира, 1975.

92. Патент 4125396 США. Composition and method for defoliation / /N, Johnson, Bruce, Jaisp Cartsunis- США. - Опубл, в Изобретения стран мира, 1978.

93. А.с. 641947 СССР. Состав для дефолиации хлопчатника /М.Н. Набиев, А.М.Имамалиев, С.Тухтаев, Р.Э.Шаммасов, Л.Р.Игамбердиев, В.М.Рубо. - Оpubл, в Б.И., 1979, № 2. - 0. 16. Кл. А 01 N 5/00.
94. А.с. 880386 СССР. А 01 N 59/08; А 01N 47/28. Состав для десикации подсолнечника /И.И.Либерштейн, Г.И.Лунгу. - Оpubл, в Б.И., 1981, № 42. - С. 21.
95. А.с. 816460 СССР. Состав для десикации хлопчатника /М.Н.Набиев, Р.С.Садыков, С.Тухтаев, Р.Э.Шаммасов, А.В.Киселев, Н.Ю. Мусаев и др. (СССР). - Оpubл, в Б.И., 1981, № 12, - 0. II. Кл. А 01 N 59/06.
96. А.с. 843910 СССР. А. 01 N 47/28; А 01 N 59/08. Состав для дефолиации хлопчатника / М.Н.Набиев, С.Тухтаев, Р.Э.Шаммасов, И.И.Усманов, Н.Ю.Мусаев и др. (СССР). - Оpubл, в Б.И., 1981, 25. - С. 24.
97. А.с. 915828 СССР. А 01N33/18. Дефолиант хлопчатника /М.Н.Набиев, С.Тухтаев, Р.Э.Шаммасов и др. (СССР). - Оpubл, в Б.И., 1982, № 12, С. 4.
98. А.с. 1186182 СССР. А 01 N 59/08, С 05 D 5/00. Способ получения жидкого дефолианта /М.Н.Набиев, С.Тухтаев, Р.Э.Шаммасов, И.И.Усманов и др. (СССР). - Оpubл, в Б.И., 1985, № 39. - С. 19.
99. А.с. 1151507 СССР. С 01 P 5/30, А 01 N 59/06. Способ получения дефолианта /М.Н.Набиев, С.Тухтаев, Р.Э.Шаммасов, Н.Ю. Мусаев, Р.А.Акрамов и др. (СССР). - Оpubл, в Б.И., 1985, № 15, С. 64.
100. Сулайманкулов К. Соединения карбамида с неорганическими солями. - Фрунзе: Илим, 1971. - 224 с.
101. Sarnowski M, Seinska J. and Jugadlo Y. Investigations on antiradical properties of tetravalent solutions //Roszn chemii, 1957. -31. - z.3. - P. 949-988.
102. Baranowski B., Skorczya K, Sarnowski M., Slazynski Y. Viscosimetric and refractometric investigations on three - component water solutions of calcium chloride and urea- Roczn- Chemii, 1956. -30.-z.1-P-337.
103. Pande C.S., Bhatnagar M.P. The systems $\text{CaX}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ (conductivity and viscosity). Y. anorg. ally. chem., 1957, Bd/. 295, H 3-4.

104. Политерма растворимости системы $\text{NaClO}_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ /Н.Ю.Мусаев, С.Тухтаев, Р.Э.Шаммасов, Х.Кучаров //Ж.неорг. химии. - 1984. - Т. 29. - № 5. - С. 1342-1344.
105. Система $\text{NaClO}_3 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C /С.Тухтаев, Х.Кучаров, Н.Ю.Мусаев, В.Х.Хасанова //Ж.неорг.химии. - 1988. Т. 33. - № 12. - С.3176-3179.
106. Мусаев Н.Ю. Физико-химические основы получения дефолиантов и десикантов из хлората натрия, магния, кальция и азотных удобрений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Ташкент, 1985. - 24 с.
107. Здаковский А.Б. Кинетический метод определения растворимости //Ж. прикл.химии. - 1947. - Т. 20. - № 12. - С. 1248-1254.
108. Янатьева О.К. Политерма растворимости системы $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ прикл.химии. - 1946. - Т. 19. - № 7. - С. 709-722.
109. Справочник по растворимости /Отв. ред. В.В.Кафаров. - Л.:Наука, 1969. - Т. III. - Кн. П. - 1171 с.
110. Лосева Т.К., Семченко Д.П. Физико-химические свойства системы хлорид-хлорат натрия - вода и хлорид-перхлорат натрия- вода при 40°C //Ж.неорг.химии - 1982. - Т. 27. - № 5. - С. 1307-1310.
111. Кульмаксимов А.Х. Получение хлората магния с использованием магниезальных рассолов Кара-Богаз-Гола: Автореф. дис. ... канд.хим.наук. - Ашхабад, 1989. - 21 с.
112. Бергман А.Г., Лунная Н.П. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа. - М.: АН СССР, 1951. - 232 с.
113. Вант-Гофф Я.Г. Океанические соляные отложения. - Л.: ОНТИ Химтеорет., 1936. - 344 с.
114. Здановский А.Б. Галургия. - Л.: Химия, Ленингр. Отд-ние, 1972. - 528 с.
115. Полуэтков Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. - М.: Химия, 1967. - 307 с.

116. Окнина В.А., Шкуренкова О.П. Материалы IX совещания работников лабораторий геологических служб. - М.: Наука, 1965, В. 9. - С. 15-17.
117. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование - М.: Химия, 1970. - 360 с.
118. Хлорат магния. Технические условия ГОСТ 10483-77. - М.: Изд-во стандартов, 1977. - 5 с.
119. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Книга вторая. - М.: Химия, 1965. - 376 с.
120. Удобрения минеральные. Методы анализа. ГОСТ 20851. 1-75-ГОСТ 20851. 4-75. - М.: Изд-во стандартов, 1977. - 56 с.
121. Дукельский М., Метод остатков Скрейнемакерса в применении к изучению химических систем из трех компонентов. - Киев. - 1911. - 80 с.
122. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. - М.: Мир. - 1965. 411 с.
123. Тухтаев С., Кучаров Х., Юсупов А.Х. Получение дефолианта на основе хлорат-хлорцда кальция и карбамида. XIV Всесоюзная научно-техническая конференция по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений //Тезисы докладов, Часть III. -. Львов, 1988. С. 50.
124. Торпуджиян М.К., Бойко В.Ф., Бергман А.Г. Политерма растворимости в системе борная кислота - мочеви́на - вода //Ж. неорг. химии. - 1957. - Т. 2. - № 12. - С. 2807-2812.
125. Сулайманкулов К., Бергман А.Г. Политерма тройной системы вода - мочеви́на - сульфат аммония //П. неорг. химии. - 1957. - Т. 2. - Д 9. - 0.2226-2230.
126. Политерма растворимости в системе мочеви́на - глицин - вода /Д.А.Амилова, Б.О.Закиров, Х.Кучаров, Б.М.Беглов //Узб. хим.ж. - 1984. - № 2. - С. 66-67.
127. Политерма растворимости в системе мочеви́на - лейцин - вода /Б.С.Закиров, Д.А.Амилова, Х.Кучаров, Б.М.Беглов //ДАН УзССР. - 1984. - №

10. - С. 32-33.

128. Политерма растворимости системы мочевины - метионин - вода /Б.М.Беглов, Д.А.Амилова, Б.С.Закиров, Х.Кучаров //ДАН УзССР. - 1984. - № 9. - С. 35-36.

129. Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. -Л.: Химия, 1972. - 248 с.

130. Справочник по растворимости. - Л.: АН СССР, 1961. - Т. I. - Кн. I. - 1985. - № 4. - С. 56-57.

131. Политерма растворимости системы NaClO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O /Н.Ю.Мусаев, С.Духтаев, Р.Э.Шаммасов, Х.Кучаров //Ж.неорг. химии. - 1984. - Т. 29. - № 5. - С. 1342-1344.

132. Растворимость в системе NaClO_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - H_2O /М.К.Аскарова, С.Тухтаев, Х.Нучаров, З.Аминов //ДАН УзССР. - 1987. - № 4. - С. 35-37.

133. Орехов И.И. и др. Химическая промышленность. 1976. - № 1. - С. 30-31.

134. Жужиков В.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. - М.: Химия, 1971. - 440 с.

135. А.с. I526I5I СССР. Диакватетракарбамидохлорат кальция, проявляющий дефолирующую активность /М.Н.Набиев, С.Тухтаев, Х.Нучаров, А.Х.Юсупов и др. (СССР). - (ДСП).

136. Методика определения народно-хозяйственной эффективности химизации сельского хозяйства. - М.: МСХ СССР, ВНИИЗСХ, ЦИНАО, 1975.

ПРИЛОЖЕНИЯ

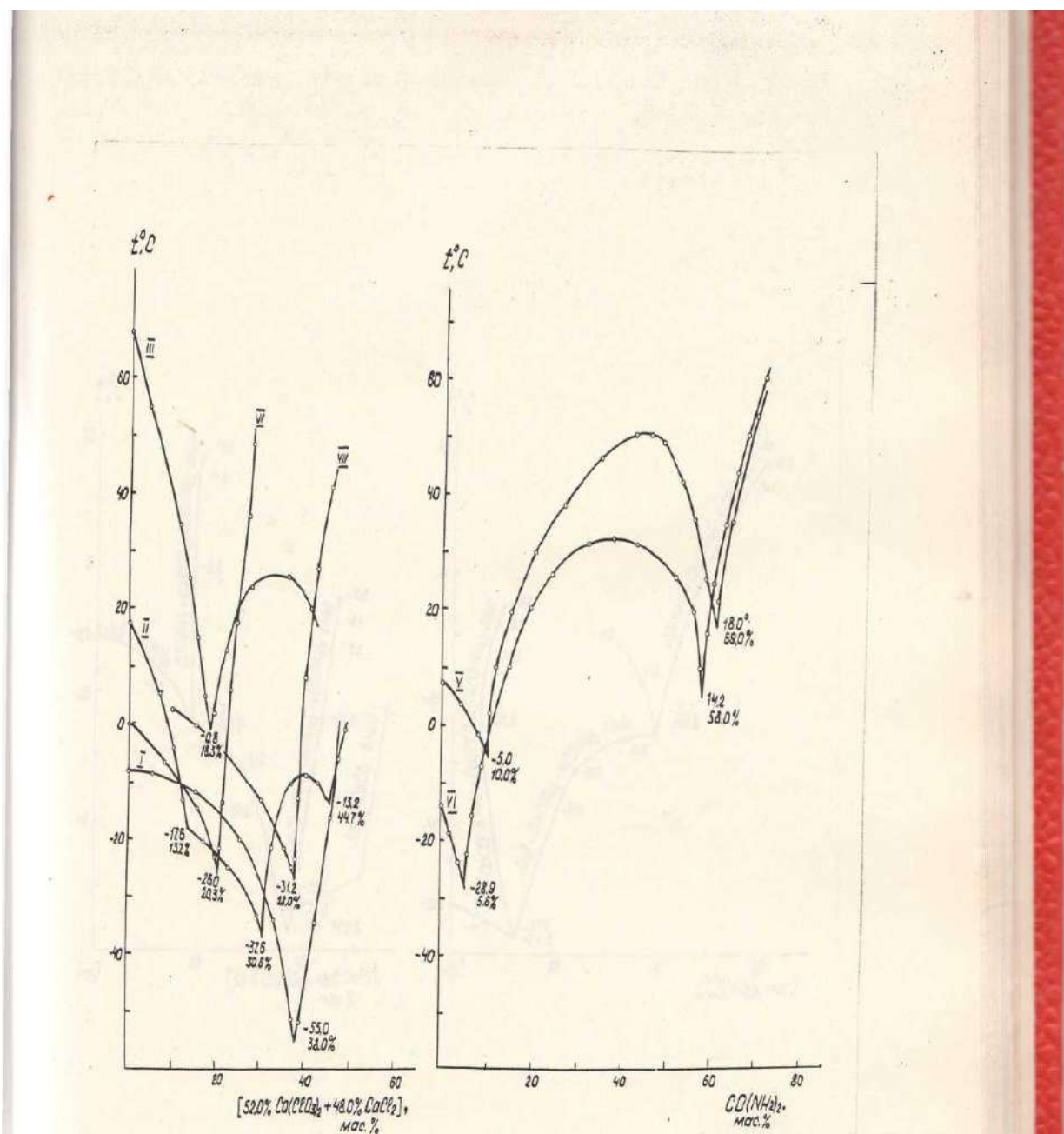


Рис. 4.3. Политермические разрезы системы мочевины – [52,0% хлорат кальция + 48,0% хлорид кальция] - вода

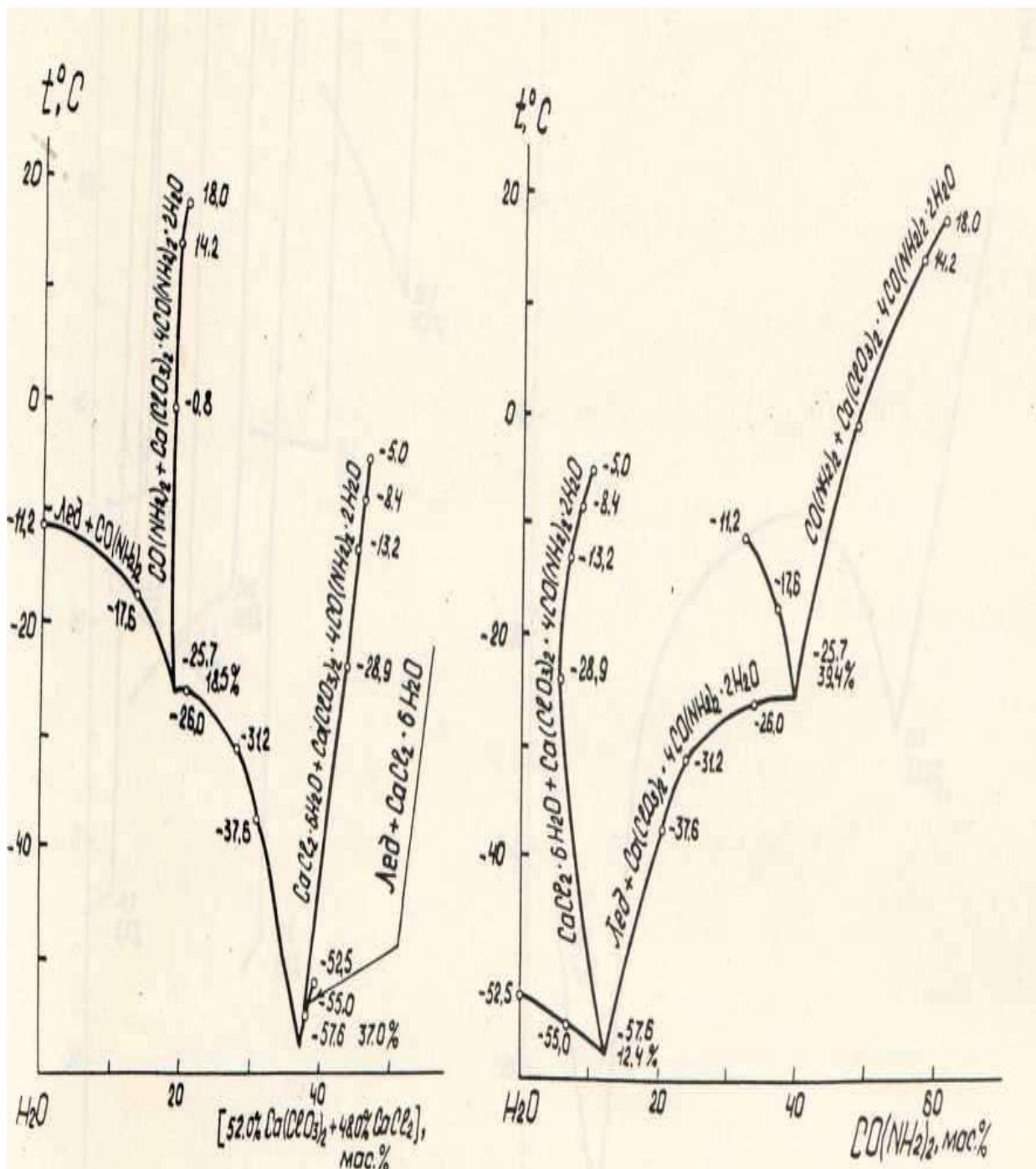


Рис. 4.4. Проекция политермы системы мочевины – [52,0% хлорат кальция + 48,0% хлорин кальция] - вода.

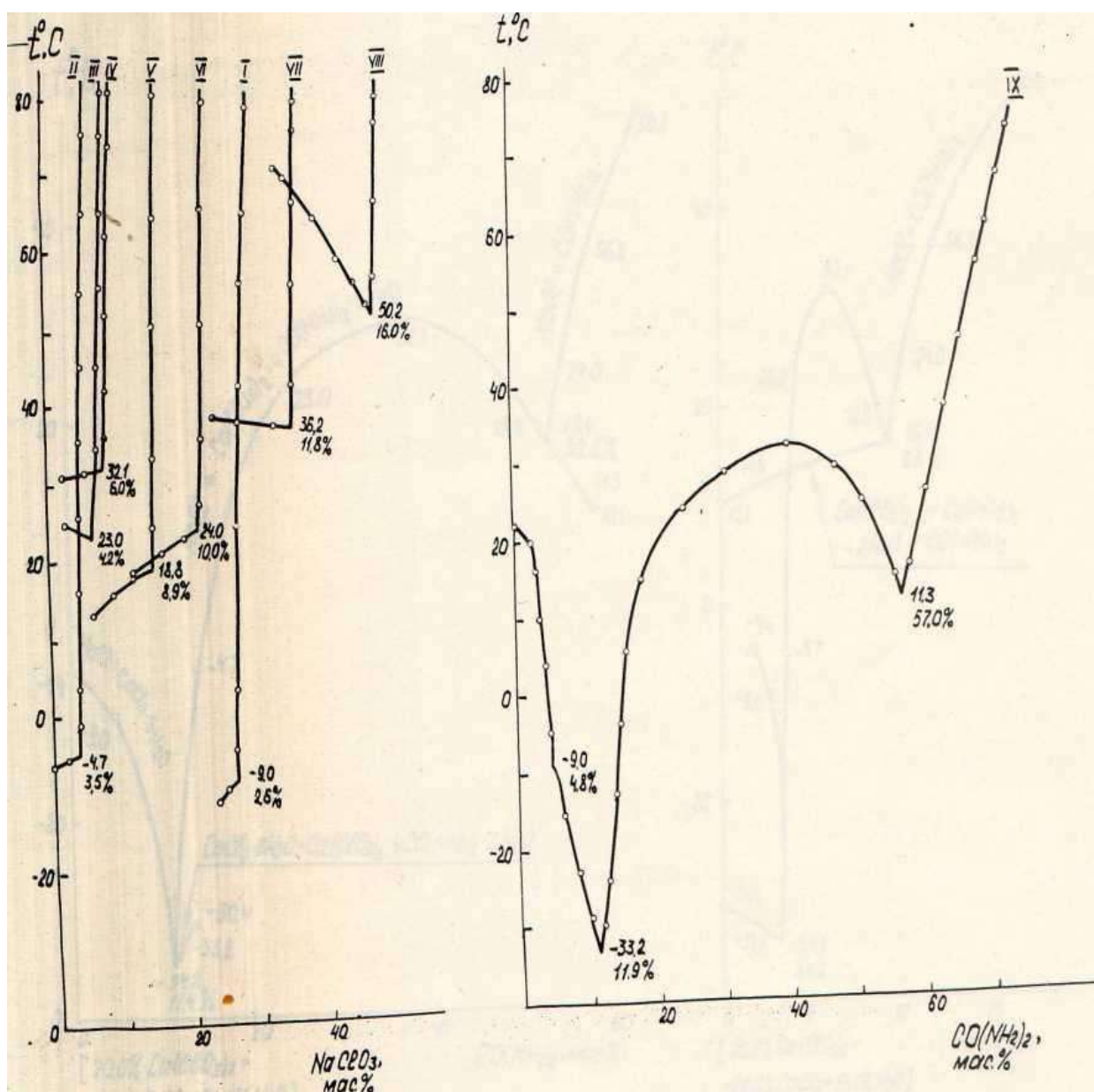


Рис 4.5. Политермические разрезы системы мочевины – [20,0% хлорат кальция + 26,0% хлорид кальция + 54,0% вода] - хлорат натрия

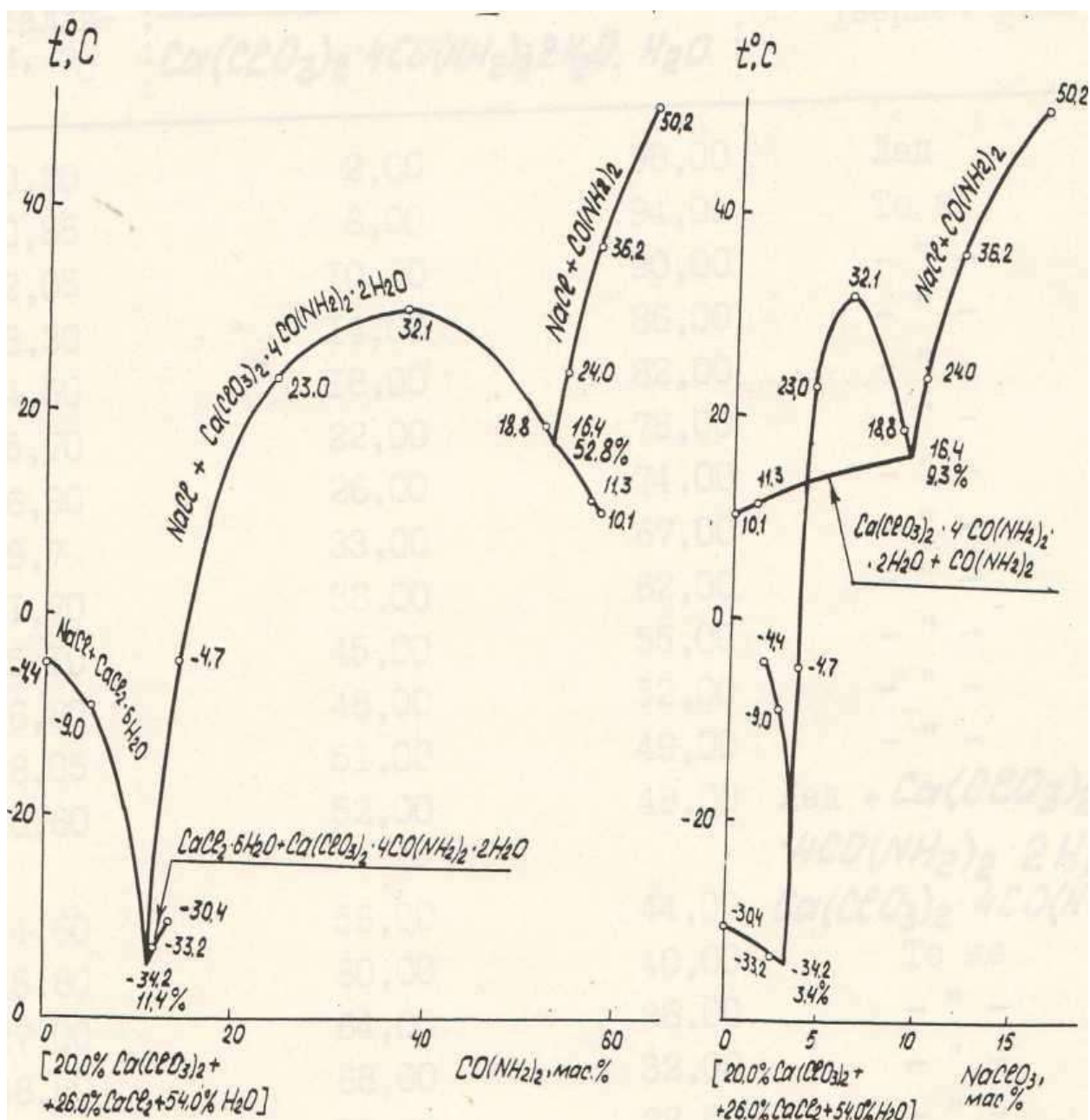


Рис. 4.6. Проекция политермы системы мочевины [20,0% хлорат кальция + 26,0% хлорид кальция + 54,0% вода] - хлорат натрия

Таблица 4.3

Данные по растворимости системы дикватетракарбамидохлорат кальция - вода

Температура кристаллизации, °C	Состав жидкой фазы, мас. %		Твердая фаза
	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O	
-0,20	2,00	98,00	Лед
-0,85	6,00	94,00	То же
-2,05	10,00	90,00	- " -
-3,30	14,00	86,00	- " -
-4,50	18,00	82,00	- " -
-5,70	22,00	78,00	- " -
-6,90	26,00	74,00	- " -
-9,7	33,00	67,00	- " -
-11,70	38,00	62,00	- " -
-15,10	45,00	55,00	- " -
-16,80	48,00	52,00	- " -
-18,05	51,00	49,00	- " -
-18,60	52,00	48,00	Лед + $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
4,60	56,00	44,00	$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 * 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 * 2\text{H}_2\text{O}$
15,80	60,00	40,00	То же
27,00	64,00	36,00	- " -
38,80	68,00	32,00	- " -
49,80	72,00	28,00	- " -