



# Study of Triple Water Systems Including Urea, Chlorate and Calcium Chloride (Solubility in the Calcium Chloride - Urea - Water System at 12 and 20 °C)

**Yusupov Abdusattor Khamidovich**  
Samarkand Institute of Veterinary Medicine

**Annotation:** The article presents data on the scientific study of triple water systems, including urea, chlorate and calcium chloride. To characterize the behavior of calcium chloride and urea in their combined presence, the system was studied by isothermal method at 12 and 20 °C. The equilibrium of the phases in the system at a temperature of 12 and 20 °C was established with continuous stirring and thermostating after 3.5-4 and 2.0-2.5 days, respectively. The obtained data on the solubility of the triple system at 12 and 20 °C are included in Table 1.1, 1.2 and isothermal diagrams are constructed in Fig 1.1, 1.2. Chemical and physico-chemical analysis of solid phases were carried out.

**Keywords:** Triple water system, agriculture, cotton growing, technical progress, mechanized harvesting, chemical depopulation, defoliant.

**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.(1)

**Основная часть.** 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.(2,3,4)

Полученные 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 1.1, 1.2 и рис 1,1, 1,2. 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.

**Таблица 1.1 Данные по растворимости тройной системы хлорид кальция - мочевины - вода при 12°C**

| № точки состава | Состав жидкой фазы, мас. % |                 |                      | Состав твердого "остатка", мас. % |                 |                      | Твердая фаза                                                                                                 |
|-----------------|----------------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                 | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ | $\text{CaCl}_2$ | $\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$        | $\text{CaCl}_2$ | $\text{H}_2\text{O}$ |                                                                                                              |
| 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 1.2 Данные по растворимости тройной системы хлорид кальция - мочеви́на - вода при 20°C

| № точки состава | Состав жидкой фазы, мас. %        |                   |                  | Состав твердого "остатка", мас. % |                   |                  | Твердая фаза                                                                                                                       |
|-----------------|-----------------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                 | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | CaCl <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> | CaCl <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |                                                                                                                                    |
| 1               | 50,80                             | -                 | 49,20            | 95,53                             | -                 | 4,47             | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                                                                                                  |
| 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             | CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> * 4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                                         |
| 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            | CaCl <sub>2</sub> + 4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                                                                             |
| 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             | CaCl <sub>2</sub> * 4CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> * 2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> 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            | CaCl <sub>2</sub> * 2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> 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            | CaCl <sub>2</sub> * 2CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> * H <sub>2</sub> O + CaCl <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> O                  |
| 18              | 10,79                             | 41,25             | 47,96            | 2,33                              | 48,41             | 49,26            | CaCl <sub>2</sub> * 6H <sub>2</sub> 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            | - " -                                                                                                                              |

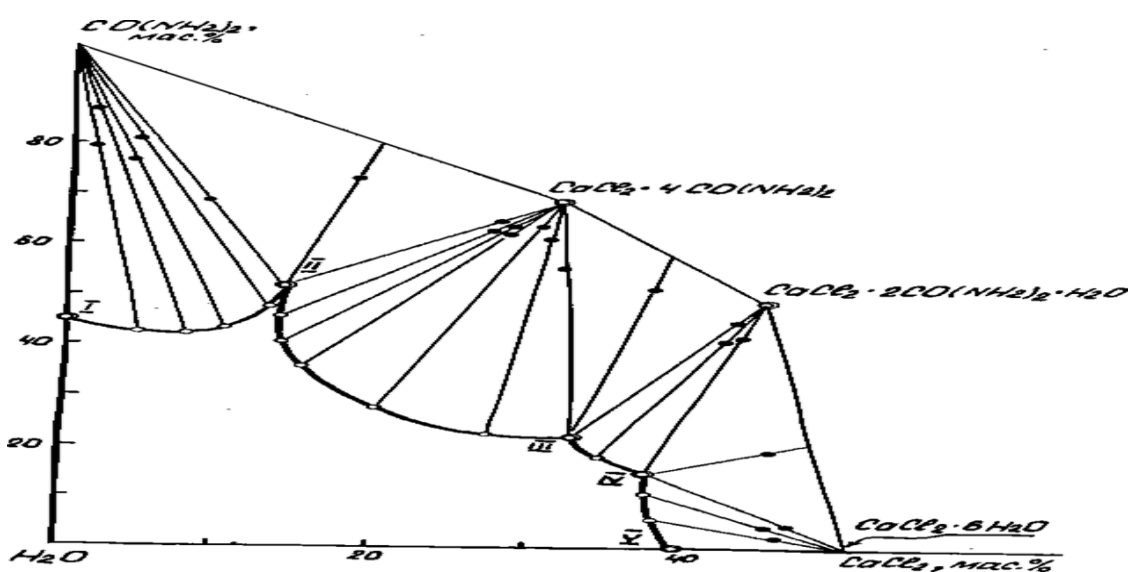


Рис.1.1. Диаграмма растворимости системы хлорид кальция-мочеви́на-вода при 12°C.

CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, мас. %

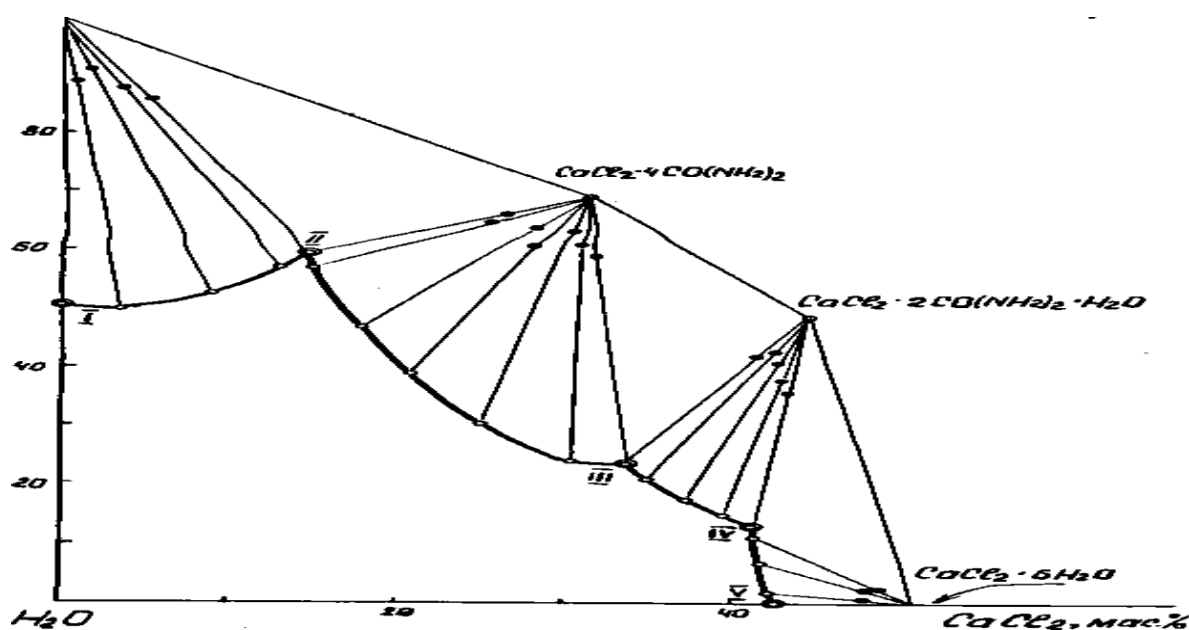


Рис.1.2. Диаграмма растворимости системы хлорид кальция-мочевина-вода при 20°C.

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

**Выводы:** 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  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  вычислено, мас. %: Ca - 11,40; Cl - 20,22;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  68,38. Для второго соединения найдено,

мас. %:  $\text{Ca}$  - 16,11;  $\text{Cl}$  - 28,58;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  48,11;  $\text{H}_2\text{O}$  - 7,25. Для  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  вычислено, мас. %:  $\text{Ca}$  - 16,06;  $\text{Cl}$  - 28,52;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  48,19;  $\text{H}_2\text{O}$  - 7,23.

Данные рентгенографических исследований подтверждают образование указанных новых фаз, характеризующихся собственными дифракционными рефлексам, не характерными для других компонентов системы.

Для выяснения координации связи в выделенных соединениях изучены их ИК-спектры в области частот 3600-700  $\text{cm}^{-1}$ . Установлено, что значение частот валентных колебаний  $\text{CO}$  группы в соединениях понижены на 20-25  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению с колебаниями свободной молекулы мочевины, в то время как полоса поглощения  $\text{Y}(\text{CN})$  практически не меняется. Такие изменения колебательных частот в исследуемых соединениях свидетельствуют о наличии координации ионов кальция через кислород карбонильной группы.(5,6)

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

Характерными температурными эффектами кривых нагреваний  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  является разложение соединения и продуктов его распада. 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.

#### Литература:

1. Ташкент, Узбекистан (UzDaily.uz) – Постановление Правительства «О мерах по повышению уровня механизации сбора урожая хлопчатника в регионах республики» (№ 21, 14.01.2020 г.).
2. А.с. 1526151 СССР. Диакватетракарбамидохлорат кальция, проявляющий дефолирующую активность. / М.Н.Набиев, С. Тухтаев, Х. Кучаров, А.Х.Юсупов и др. (СССР).- (ДСП).
3. Дефолианты и десиканты хлопчатника серии УДМ. – Ташкент: Фан, 2011 г.
4. Дефолианты и десиканты хлопчатника серии УДМ. – Ташкент: Фан, 2007 г.
5. Физико – химические основы получения дефолиантов и десикантов из хлората натрия, магния, кальция и азотных удобрений. Н.Ю.Мусаев. Автореферат кандидатской диссертации. – Ташкент, 1985. – 24 с.
6. Поиски новых дефолиантов и десикантов и перспективы дальнейших исследований. // Тезисы докладов Республиканский научно – методического совещания по изучению и использованию дефолиантов и гербицидов в хлопководстве. – Ташкент: 2006 г.