

**КӨМІРТЕГІ ОКСИДТЕРІ НЕГІЗІНДЕГІ СИНТЕЗДЕР.
Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH ЖҮЙЕ ҚАТЫСЫНДА 1-ГЕКСЕНДІ ГИДРОЭТОКСИКАРБОНИЛДЕУ**

**Т.К. Туркбенов, Л.Н. Сирмаха, К.З. Жунусова, З.Р. Эшчанова, Е.В. Бакина,
А.К. Абдрахманова, Д.С. Туркбенова**

1-Гексенді гидроэтоксикарбонилдеу реакциясындағы Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH жүйесінің каталикалық активтігі зерттелген. Реакцияның жоғары региоселективтілікпен сызықты өнім түзілуі арқылы жүретіндігі анықталған. Процесті жүргізудің табылған оптималды жағдайларында этилэнантат және этилметилкапронаттардың шығымдары 77,1 және 2,0% құрайды.

**SYNTHESES ON THE CARBON OXIDES.
HEXENE-1 HYDROETHOXYCARBONYLATION IN THE PRESENCE OF THE SYSTEM
Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH**

**T.K. Turkbenov, L.N. Siromakha, K.Z. Zhunusova, Z.R. Eshchanova, E.V. Bakina,
A.K. Abdrakhmanova, D.S. Turkbenova**

Catalytic activity of the system Pd(PPh₃)₄-PPh₃-TsOH in hexene-1 hydroethoxycarbonylation reaction was investigated. It had been established the high regioselectivity of the process on a linear product and determined optimum conditions in which yields of ethylenonthat and ethylmethylcapronat were 77,1 and 2,0%, respectively.

УДК 634.864.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТСТИМУЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ
ГУМАТА НАТРИЯ НА УРОЖАЙНОСТЬ ПШЕНИЦЫ**

С.Д. Фазылов, М.А. Абдыкалыков, А.Б. Молдыбаев, А. Мухтар

**Институт органического синтеза и углехимии РК, г.Караганда, ул.Алиханова, 1
E-mail: iosu.rk@mail.ru**

В статье приведены результаты сравнительного анализа эффективности способов применения гумата натрия и гуматизированного карбамида. Показано, что все они дают хорошие прибавки урожайности пшеницы, способствуют улучшению качества продукции.

В результате экономического кризиса 1990 годов произошло резкое снижение применения минеральных удобрений. Стало ясно, что всеобщая химизация сельского хозяйства состоится нескоро. Повсеместно наблюдалось уничтожение почвенного гумуса, являющегося фактором естественного плодородия почвы. Устоявшиеся и апробированные системы земледелия и составляющие их элементы оказались нарушенными. Несмотря на впечатляющие результаты, интерес к этой проблеме постепенно угас. И лишь в последние годы в связи с изменившимся экономическим положением интерес к ним возродился.

Очевидным стало и то, что в условиях ограниченного финансового обеспечения необходимо более требовательно определять приоритеты при решении проблемы управления плодородием почв и урожаем сельскохозяйственных культур. Представляется, что таким приоритетом должно стать внедрение технологий органического земледелия. Перспективным является широкое использование регуляторов роста растений и структурообразователей почвы (природного гумуса), которые за счет активации физиологических процессов в растениях способствуют усвоению минеральных веществ и ингибируют минерализацию гумуса. Гуматы в отличие от других регуляторов роста не являются фитогормонами и не заменяют работу фитогормонов. Они стимулируют выработку самим растением естественных регуляторов роста и активизируют их функциональную деятельность. Входя в состав почв, гуминовые вещества выполняют ряд очень важных биохимических и экологических функций, основными из которых являются *аккумулятивная* (способность накапливать долгосрочные запасы всех элементов питания, углеводов, аминокислот в различных средах); *транспортная* (образование комплексных органоминеральных соединений с металлами и микроэлементами, которые активно мигрируют в растения); *регуляторная* (формируют окраску почвы и регулируют минеральное питание, катионный обмен, буферность и окислительно-восстановительные процессы в почве) и *протекторная* (путем сорбции токсичных веществ и радионуклидов предотвращают их поступление в растения) [1, 2].

Исследования стимулирующего действия гуматов, полученных из окисленных углей Карагандинского угольного бассейна на рост и развитие сельскохозяйственных культур были начаты в Институте органического синтеза и углехимии РК с 1970 гг. прошлого века.

Гуматы – это соли гуминовых кислот, составляющих основу гумусных веществ почв. Сырьем для получения гуматов служат торф, сапрпель, угли (окисленные каменные, землистые блестящие, бурые). В основе получения гуминовых удобрений и препаратов лежат свойства гуминовых кислот каустобиолитов образовывать водорастворимые соли с натрием, калием, аммонием. Наиболее распространенным методом получения гуминовых удобрений и препаратов является «выщелачивание» гуминовых веществ из ископаемого сырья. Одной из первых была разработана схема получения и способы применения органо-минеральных гуминовых удобрений типа гумофоски в Днепропетровском СХИ под руководством Л.А. Христовой [2, 3]. Одно из приемлемых объяснений заключается в том, что при выделении препаратов из различного сырья гумусовые вещества претерпевают довольно сложные превращения: они окисляются, в них нарастает количество свободных радикалов, молекулы распадаются на менее крупные фрагменты, гумусовые кислоты переходят в гуматы. Молекулы их гидратируются и разветвляются, в результате, полученные гуматы становятся более активными по отношению к растениям, чем исходное сырье.

Сырьем для получения гуминовых удобрений служит бурый уголь, торф и др. С использованием этого метода их производство развивается в двух направлениях - получение балластных и безбалластных удобрений. Именно безбалластные гуматы чаще называют препаратами или стимуляторами роста, а балластные гуматы - удобрениями, что обусловлено различными способами их применения и дозировками. В процессе производства балластных гуматов гуминовые вещества не отделяют от всей угольной или торфяной массы. Их применяют в довольно высоких дозах, сопоставимых с общепринятыми дозами традиционных органических удобрений (обычные дозы 0,25 - 5 т/га, но могут быть и выше). В 2000 году появились сообщения о получении гуматов из компостов твердых бытовых отходов [2]. Процесс получения гуматов заключается в последовательной обработке выбранного субстрата (сырья) слабыми растворами щелочей.

Различные модификации и модернизации этих схем позволили получить достаточно представительный ряд гуминовых удобрений. Причем, производство этих удобрений в ряде случаев предусматривает обогащение их элементами питания (азотом, фосфором, калием, микроэлементами) в ходе обработок химическими реагентами.

Разработанные в Институте органического синтеза и углехимии РК технологии позволяют получать гуминовые вещества из окисленных углей региона с выходом 85-90%. На основе этой технологии в Караганде ТОО «Углесинтез» производит углещелочной реагент и гуминовые удобрения с производительностью 3000 т/год. В Институте работает мини-установка, позволяющая отработать технологические параметры получения различных гуминовых препаратов с производительностью 500-700 кг/сутки.

В статье представлены некоторые результаты оценки физико-механических свойств и агрохимической эффективности гумата натрия и карбамида с добавкой гумата натрия на урожайность пшеницы сорта «Карагандинская-70».

Как отмечено в работе [5], внесение в почву 15-20 кг чистого гумата аммония на один гектар дает такую же прибавку урожая картофеля, как от внесения 800 кг/га гуминовых удобрений. Но такие малые дозы, как 15-20 кг/га очень трудно вносить в почву. Поэтому нами была поставлена цель получить органоминеральное удобрение на основе гумата натрия и карбофоса. Введение гуматов в минеральные удобрения облегчает их внесение в почву, улучшает физико-химические свойства удобрений, ускоряется поступление аммиачных и амидных форм азота, фосфора в растение, в результате наблюдается увеличение содержания азота и фосфора в растении, что увеличивает коэффициент использования растениями питательных элементов.

В работе использовался порошкообразный гумат натрия, полученный нами из угольных отходов вскрышных пород Шубаркольского месторождения. Его состав (% на горючую массу): С 49.35; Н 4.76; SO₃ 3.39; Al₂O₃ 2.54; N 1.76; содержание в нем кислых групп (мг-экв/г): COOH 2.34; OH фенольных групп 2.83; карбонильных 0.72.

При получении гуматизированного карбамида суть эксперимента сводилась к растворению карбамида в насыщенном растворе гумата и последующему её гранулированию и сушке в барабанном грануляторе сушке. Варьировались следующие параметры: количество гумата натрия от 3 до 30% по отношению к сухому веществу смеси, содержание влаги, температура смеси – от 70 до 130°C. Установлено, что введение гуматов в карбамид в количестве менее 3% и/или более 25%, а также повышение температуры сушки выше 120°C, снижает выход товарной фракции

гранулированного продукта – снижается содержание товарной фракции 1-3 мм и возрастает содержание крупных (фракций свыше 6 мм) агрегатов. Возможно, при высоких температурах гуматы находятся в растворе в виде ассоциатов надмолекулярных образований, создающих пространственную каркасную структуру, препятствующую свободному взаимодействию молекул гуминовых кислот с компонентами карбамида и образованию гомогенного по своему составу продукта. Полученный продукт представляет собой сухой порошок темного цвета, прочность гранул 38 кгс/см².

Испытания препаратов прошли в открытом грунте в крестьянском хозяйстве «НУР» Бухар-Жырауского района Карагандинской области. Применялись следующие способы применения гумата натрия и гуматизированного карбамида:

- предпосевная обработка семян одновременно с протравливанием;
- внесение в почву (корневая обработка) гумата натрия и совместно с карбамидом;
- внекорневая обработки в период вегетации раз в 12-14 дней.

Одногодичные результаты исследований по применению органоминерального удобрения гумат натрия показали определенное влияние на повышение урожайности пшеницы сорт «Карагандинская-70» и улучшению посевных качеств семян. Из всех изученных вариантов обработки только гуматом натрия наиболее эффективным оказался вариант с предпосевной обработкой семян водным раствором гумата натрия (250 г на 10 л воды на 1 тонну семян), которая способствовала оздоровлению корневой системы. Густота всходов в зависимости от вариантов опыта увеличилась на 6,2-10,2%. От предпосевной обработки семян водным раствором гумата натрия дополнительно получено 1,8 ц/га зерна пшеницы или 10,2% к контролю, а в случае корневой обработки почвы гуматизированным карбамидом (15 кг/га) дополнительно получено в среднем 2,0-2,5 ц/га урожая. Применение гумата натрия привело не только к повышению урожайности пшеницы, но и сказалось на качестве зерна. Так, внесение их в почву совместно с семенами сказалось и на качестве зерна. Содержание клейковины при этом в зерне повысилось на 0,5%, а при после посевном - на 1,7%, а это, как известно, значительно улучшает хлебопекарные свойства зерна..

В полевом опыте от опрыскивания растений гуматом натрия не получено достоверных прибавок урожая пшеницы в фазу кущения при полной и половинной дозе его применения. Полученные данные находятся в соответствии с известными публикациями [6]. Таким образом, на основании вышеизложенных данных представляется целесообразным разработать технологию получения экологически чистых удобрений, содержащих гумат натрия, испытать их в различных регионах страны и в случае высоких показателей рекомендовать к внедрению.

Литература

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. - М.: Изд-во МГУ, 1990.- 325 с.
2. Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. -Киев: Наук. думка, 1995.- 304 с.
3. Гуминовые вещества в биосфере / Под ред. Д.С. Орлова. -М.: Наука, 1993.- 238 с.
4. Христева Л.А., Ярчук И.И., Кузько М.А. Физиологические принципы технологии гуминовых удобрений // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – Харьков: изд-во Харьковского унив-та, 1957. - С.163-184.
5. Аболина Г.И., Ташходжаев А.Т. Влияние гуминовых удобрений, гумофоса и гумата аммония, получаемых из угля, на урожай картофеля и его качество в условиях Узбекистана // Материалы межд. конф. «Удобрения и стимуляторы роста из бурых углей и их эффективность». Тез. докл. – Уфа, 1965. -С.46-47.
6. Овчаренко М.М., Кабанов Ф.И., Потапенко В.Н. и др. Эффективность нитроаммофоски с добавкой гумата натрия // Хим. сельского хозяйства. 1992. -№3. -С.36-38.

НАТРИЙ ГУМАТЫНЫҢ БИДАЙДЫҢ ӨНІМДІЛІГІНЕ ӨСІРУ ӘСЕРЛІЛІК ҚАСИЕТІН ЗЕРТТЕУ

С.Д. Фазылов, М.А. Абдыкалыков, А.Б. Молдыбаев, А. Мұхтар

Мақалада натрий гуматы мен гуматтандырылған карбамидтің салыстырмалы түрде әдістемелік қолданылуының тиімділіктері қарастырылған. Осы қолданылған тәсілдемелердің бәрінің бидайдың өнімділігі мен оның сапасын жоғарылатыны көрсетілді.

**INVESTIGATION OF PROPERTIES ROSTSTIMULIRUYUSCHIN
SODIUM HUMATE ON YIELD OF WHEAT**

S.D. Fazylov, M.A. Abdikalykov, A.B. Moldybaev, A. Muchtar

The results of a comparative analysis of the effectiveness of methods of using sodium humate and humate urea. It is shown that they all give good yields of wheat and gain contribute to improvement of product quality.

УДК 5418:661.424

**МЕТАФОСФАТ КАЛИЯ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА КАЛИЯ И СОЛИ ГРЭМА
В СИСТЕМЕ К, Na // Cl, PO₃ –H₂O**

Б.Х. Хазиханова

Атырауский институт нефти и газа, г. Атырау, Казахстан, aing-atr @ mail. ru

Исследована растворимость в системе К, Na // Cl, PO₃-H₂O при 10°, 20°, 30°С и определены поля кристаллизации KCl, KCl+KPO₃, KPO₃, NaCl, твердого раствора на основе NaPO₃.

Индивидуальность выделенных твердых фаз подтверждена методами химического анализа, дериватографии, ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа.

Фосфаты калия, в частности метафосфат калия, широко используются в производстве стекла и удобрений для сельскохозяйственных растений /1/. Метафосфат калия получают из водного раствора хлорида калия и ортофосфорной кислоты и дегидратацией промежуточного продукта-дигидрофосфата калия при 350-450°С /2/. Исследование растворимости и взаимодействия хлорида калия с метафосфатом натрия в системе К, Na // Cl, PO₃-H₂O представляет интерес для синтеза фосфорных соединений калия. Литературные сведения по растворимости в системе К, Na // Cl, PO₃-H₂O отсутствуют.

Цель данной работы – исследование растворимости в системе К, Na // Cl, PO₃-H₂O при 10°, 20°, 30°С. Для работы использованы KPO₃, NaPO₃ (соль Грэма марки х.ч.) и KCl, NaCl марки х.ч. Метафосфат натрия (соль Грэма) синтезируют путем термообработки дигидрофосфата натрия /2/. Мной /3/ впервые разработан способ получения метафосфата натрия (соли Грэма) путем термообработки ацетата натрия и метафосфорной кислоты в массовом соотношении (1,01-1,04) : 1 до 800°С. Метафосфат калия синтезирован взаимодействием хлорида калия с солью Грэма на основе системы К, Na // Cl, PO₃-H₂O. Метафосфат калия - KPO₃ и метафосфат натрия - NaPO₃ существуют в различных модификациях. Физико – химические свойства зависят от условий их синтеза. NaPO₃ существует в трех модификациях: Мадрелла, Курроля, Грэма.

Соль Грэма – водорастворимый стеклофосфат. Стеклофосфат образуется при нагревании NaH₂PO₄ до 620° или NaH₂PO₄ · 2H₂O до 800° и быстром охлаждении /2/.

Соль Мадрелла незначительно растворима в воде и в растворах солей при комнатной температуре. Соль Мадрелла получают дегидратацией NaH₂PO₄ · 2H₂O при температурах ниже 475-500°. Полученный NaPO₃ представляет собой мелкие кристаллы /2, 4/.

Соль Курроля незначительна растворима в воде, но легко растворима в растворах солей, содержащих катионы других металлов. Соль Курроля легче всего образуется при выдерживании NaH₂PO₄ · 2H₂O при 550°. Выделенный NaPO₃ имеет волокнистую структуру, похожую на структуру асбеста /2, 4/.

Литературные данные по растворимости различных модификации NaPO₃, KPO₃ в системах NaPO₃ – H₂O и KPO₃ – H₂O отсутствуют.

Изучение растворимости проведено в изотермических условиях (при 10°, 20°, 30°). Составными частями растворимости системы К, Na // Cl, PO₃-H₂O являются ранее не изученные системы KCl-KPO₃-H₂O, KPO₃-NaPO₃-H₂O, NaCl-NaPO₃-H₂O, за исключением системы KCl-NaCl-H₂O, описанной в справочнике /5/. Равновесие в системе устанавливалось через 10-12 ч. Содержание хлора определено объемным методом /6, с. 84/, калия-гравиметрическим /6, с.120/, натрия-гравиметрическим /6, с. 140/ и фосфора-объемным /7/. Выделенные твердые фазы исследованы термографическими, ИК спектроскопическими и рентгенографическими методами анализа. Термографические исследования проведены на дериватографе фирмы МОМ (Будапешт), ИК спектры