

DETERMINATION OF THE AREA OF CRYSTALLIZATION OF A NEW DOUBLE COMPOUND IN THE SYSTEM MONOMETHYLOL UREA-MOLYBDENUM PHYTO COMPOUND-WATER

Ramazanova E.N.*, Usmanov S., Fischer D.E., Balgyn T., Yeserkeeva N.N.

JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Kazakhstan

E-mail: elzira82@mail.ru

Abstract. *Introduction.* The used seed protectants of agricultural crops, and in particular cotton, with a shortage of nitrogen fertilizers, do not provide plants with additional nitrogen in the required volume. In this article, the task is set to create an active and on its basis a preparative form of a composition of multifunctional action, which allows simultaneously reducing diseases of cotton plants, increasing the accumulation of easily hydrolyzable nitrogen in the soil and obtaining a high yield of raw cotton. *The purpose.* Study of chemical interaction in a three-component water-salt system monomethylolourea (MMM) - molybdenum phytocomposition (FSMo) - water by visual-polythermal and isothermal methods. *Objects.* MMM, FSMo, double compound MMM•FSMo-active substance *Results.* The binary systems MMM–water and FSMo–water, which are part of the system under study, were studied from the complete freezing of the system $-3.4 \div 45.4^{\circ}\text{C}$ (MMM) and $-1.3 \div 43.2^{\circ}\text{C}$ (FSMo). The triple MMM–FSMo–water system was investigated at temperatures from $-11.0 \div 40.0^{\circ}\text{C}$, by six internal sections; of these, I-IV were carried out from the MMM–water side to the top of the molybdenum phytocomposition, and V-VI from the FSMo –water side to the top of the MMM formed in the temperature range $-6.9 \div 35.2^{\circ}\text{C}$ at a content of 3.7-38.3% MMM and 5.1-6.5% FSMo. *Conclusion.* Thus, by visual-polythermal and isothermal methods of physico-chemical analysis, the region of crystallization of a new double compound – an active substance based on monomethylolourea and a phyto-compound of molybdenum at a molar ratio of 1:1 has been established.

Key words: active substance, monomethylol urea, molybdenum phytocompound, visual-polythermal method, isothermal method.

<i>Ramazanova Elzira Nuradilovna</i>	Researcher, e-mail: elzira82@mail.ru ; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-2383-4660
<i>Usmanov Sultan</i>	Doctor of Engineering Professor; e-mail: usmanov_su@mail.ru ; https://orcid.org/0000-0002-9747-3589
<i>Fischer Dametken Edilovna</i>	Candidate in Engineering sciences; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-8326-1545
<i>Tolkyn Balgn</i>	Junior researcher, e-mail: balgn-888@mail.ru ; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-7230-3682
<i>Yeserkeyeva Nazgul Nurkasymovna</i>	Junior researcher, e-mail: nazka_0791@mail.ru ; ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-5866-6978

Citation: Ramazanova E.N., Usmanov S., Fischer D.E., Balgyn T., Yeserkeeva N.N. Determination of the area of crystallization of a new double compound in the system monomethylol urea-molybdenum phyto compound-water. *Chem. J. Kaz.*, **2022**, 3(79), 120-129. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.85>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НОВОГО ДВОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМЕ МОНОМЕТИЛОЛМОЧЕВИНА-ФИТОСОЕДИНЕНИЕ МОЛИБДЕНА-ВОДА*Рамазанова Э.Н.**, *Усманов С.*, *Фишер Д.Е.*, *Балгын Т.*, *Есеркеева Н.Н.**АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», Алматы, Республика Казахстан
E-mail: elzira82@mail.ru*

Резюме. *Введение.* Используемые протравители семян сельскохозяйственных культур, и в частности хлопчатника, при дефиците азотных удобрений не обеспечивают растения дополнительным азотом в нужном объеме. В данной статье ставится задача по созданию действующего и на его основе перпаративной формы композиции полифункционального действия, позволяющая одновременно снизить болезни растений хлопчатника, увеличить накопление в почве легкогидролизуемого азота и получить высокого урожая хлопка-сырца. *Цель.* Изучение химического взаимодействия в трехкомпонентной водно-солевой системе монометилолмочевина (МММ) - фитосоединение молибдена (ФСМо) - вода визуально-политермическим и изотермическим методами. *Объекты.* МММ, ФСМо, двойное соединение МММ•ФСМо-действующее вещество. *Результаты и обсуждения.* Бинарные системы МММ–вода и ФСМо–вода, входящие в состав исследуемой системы изучены от полного замерзания системы $-3.4 \div 45.4^\circ\text{C}$ (МММ) и $-1.3 \div 43.2^\circ\text{C}$ (ФСМо). Тройная система МММ–ФСМо–вода исследована при температуре от $-11.0^\circ\text{C} \div 40.0^\circ\text{C}$, шестью внутренними разрезами; из них I-IV проведены со стороны МММ – вода к вершине фитосоединения молибдена, а V-VI со стороны ФСМо – вода – к вершине МММ. Анализ диаграммы растворимости показал, что соединение МММ•ФСМо образуется в интервале температур $-6.9 \div 35.2^\circ\text{C}$ при содержании 3.7-38.3% МММ и 5.1-6.5% ФСМо. Изотермическим методом при температуре 25°C установлено, что в интервале концентрации растворов 12.2-9.8% МММ и 2.8-5.4% ФСМо в системе кристаллизуется МММ, при концентрационном интервале 5.7-2.1% МММ и 12.3-15.5% ФСМо кристаллизуется ФСМо, а в интервале концентраций 8.2-6.4% МММ и 6.2-9.3 % ФСМо из раствора в донную фазу выделяется соединение МММ•ФСМо. *Заключение.* Визуально-политермическим и изотермическим методами химического анализа изучено химическое взаимодействие в трехкомпонентной водно-солевой системе МММ-ФСМо-Н₂O. Установлена область кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества на основе МММ•ФСМо при мольном отношении 1:1.

Ключевые слова: действующее вещество, монометилолмочевина, фитосоединение молибдена, визуально-политермический метод, изотермический метод.

<i>Рамазанова Эльзира Нурадиловна</i>	<i>научный сотрудник</i>
<i>Усманов Султан</i>	<i>профессор, доктор технических наук.</i>
<i>Фишер Даметкен Едиловна</i>	<i>кандидат химических наук</i>
<i>Толкын Балгын</i>	<i>младший научный сотрудник</i>
<i>Есеркеева Назул Нуркасымовна</i>	<i>младший научный сотрудник</i>

1. Введение

На посевах сельскохозяйственных культур и в частности хлопчатника против фотогенов используют фунгициды. Применяемые в растениеводстве, в настоящее время протравители семян хлопчатника, разработанные иностранными компаниями, имеют II, III класс токсичности и негативно влияют на почвенные биоты [1]. Разработанные в начале 2000 годов малотоксичные протравители семян не отвечают требованиям практики [2].

Для решения недостатков разработанных и используемых на посевах

хлопчатника протравителей семян в АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» были проведены исследования теоретических основ синтеза действующего вещества и препаративной формы композиции полифункционального действия на основе моно-, диметилломочевины и фитосоединений меди, цинка и кобальта для протравливания семян хлопчатника, повышения урожая и качества хлопка-сырца [3-11]. При высокой эффективности разработанных действующих веществ и на их основе препаративных форм композиций полифункционального действия в случае дефицита азотного питания наблюдалось снижение урожая хлопка-сырца и качества волокна.

Для повышения эффективности композиции при случае дефицита азотного питания в 2018-2020 гг. АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова» по программе целевого финансирования были проведены исследования по синтезу действующих веществ и технологии получения препаративной формы протравителя семян хлопчатника полифункционального действия на основе монометилломочевины, диметилломочевины и фитосоединения кобальта [12]. Недостатком действующих веществ МММ•ФССо и ДММ•ФССо является незначительное повышение азотного питания растения.

2. Экспериментальная часть

В данном проекте в качестве микроэлемента вместо кобальта будет использован молибден, который является незаменимым металлокомпонентом многих ферментов. Молибден участвует в углеводном, азотном и фосфорном обменах, синтезе витаминов и [хлорофилла](#), повышает интенсивность [фотосинтеза](#), входит в состав [фермента](#) нитрат редуктазы, при участии которого в растениях происходит восстановление нитратов до аммиака. При этом молибдену отведена важная роль в обеспечении растений дополнительным азотом посредством фиксации азота из атмосферы клубеньковыми и свободноживущих бактериями [13]. Использование вместо кобальта *молибдена* может обеспечить растение дополнительным питательным азотом 1.1-1.3 мг/кг почвы (13-15%), что соответствует повышению урожайности хлопчатника на 1.5-2.5 ц/га хлопка-сырца.

Исследование химического взаимодействия и определение области кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества в трехкомпонентной водно-солевой системе монометилломочевина – фитосоединениемолибдена – вода выполнено визуально-политермическими изотермическим методами [13].

3. Результаты и обсуждение

1. Визуально-политермическим методом были исследованы бинарные системы: монометилломочевина (МММ)–вода; фитосоединение молибдена

(ФСМо)–вода, а также тройная система: МММ–ФСМо–вода в широком концентрационном и температурном интервале.

Бинарные системы МММ–вода и ФСМо–вода, входящие в состав исследуемой системы, изучены от полного замерзания системы $-3.4 \div 45.4^\circ\text{C}$ (МММ) и $-1.3 \div 43.2^\circ\text{C}$ (ФСМо).

В бинарной системе МММ–вода определен состав и температура кристаллизации 13 фигуративных точек системы (таблица 1).

Установлен качественный и количественный состав жидкой фазы и соответствующие им равновесные твердые фазы.

Таблица 1 – Данные по растворимости в системе МММ – H₂O

Состав жидкой фазы, %		Температура кристаллизации, °C	Твердая фаза
МММ	H ₂ O		
3.4	96.6	-3.4	лед+МММ
6.0	94.0	-6.2	лед+МММ
8.1	91.9	-0.8	МММ
9.5	90.5	5.0	МММ
11.6	88.4	8.8	МММ
14.4	85.6	13.7	МММ
19.3	80.7	20.3	МММ
21.8	78.2	23.7	МММ
25.6	74.4	27.2	МММ
29.7	70.3	30.4	МММ
31.7	68.3	33.6	МММ
35.1	64.9	39.8	МММ
38.3	61.7	45.4	МММ

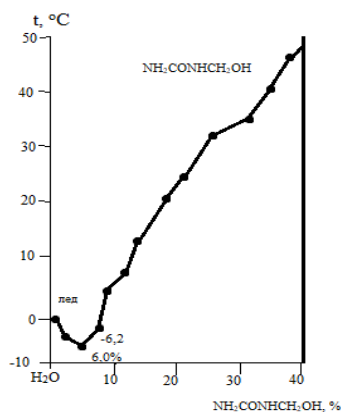
На основании полученных данных построена политермическая диаграмма растворимости бинарной системы МММ – вода (рисунок 1).

Из приведенных данных видно, что МММ хорошо растворима в воде. Ветвь кристаллизации ее очень широкая и простирается от 8.1% до 38.3% концентрации МММ.

Растворимость бинарной системы ФСМо – вода изучена в пределах $-1.3^\circ\text{C} \div 43.2^\circ\text{C}$ (таблица 2.).

Определены состав и температура кристаллизации 12 фигуративных точек системы. Установлен качественный и количественный состав жидких и твердых фаз (рисунок 2а).

Выделение льда, на кривой растворимости системы продолжается до 4.6% содержания ФСМо при -2.7°C (эвтектика). Начиная с этой точки, в системе кристаллизуется чистое ФСМо. Ветвь кристаллизации его простирается от 6.8% до 11.7% концентрации ФСМо.

Рисунок 1– Диаграмма растворимости системы МММ – Н₂О.Таблица 2 – Данные по растворимости в системе ФСМо – Н₂О

Состав жидкой фазы, %		Температура кристаллизации, °С	Твердая фаза
ФСМо	Н ₂ О		
2.3	97.7	-1.3	лед+ФСМо
4.6	95.4	-2.7	лед+ФСМо
6.8	93.2	2.6	ФСМо
7.4	92.6	6.3	ФСМо
7.6	92.4	9.8	ФСМо
8.2	91.8	14.7	ФСМо
8.8	91.2	20.5	ФСМо
9.4	90.6	25.5	ФСМо
9.5	90.5	28.8	ФСМо
9.8	90.2	32.8	ФСМо
11.2	88.8	38.9	ФСМо
11.7	88.3	43.2	ФСМо

Выделение льда, на кривой растворимости системы продолжается до 4.6% содержания ФСМо при (-2.7°C) (эвтектика). Начиная с этой точки, в системе кристаллизуется чистое ФСМо. Ветвь кристаллизации его простирается от 6.8% до 11.7% концентрации ФСМо.

Тройная система МММ–ФСМо–вода исследована визуально-политермическим методом, шестью внутренними разрезами; из них III–IV проведены со стороны МММ – вода к вершине фитосоединения молибдена, а V–VI – со стороны ФСМо – вода к вершине МММ.

На основании растворимости боковых систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы МММ–ФСМо–вода при температуре от -11.0°C до 40.0°C (рисунок 2b).

На фазовой диаграмме состояния системы разграничены поля кристаллизации льда, МММ, ФСМо и нового соединения состава

МММ·ФСМо. Установлено наличие двух тройных неинвариантных точек системы (таблица 3). Для которых определены температуры кристаллизации и составы равновесного раствора.

На политермической диаграмме растворимости нанесены изотермы через каждые 10 °С в интервале температур 0 – 40.6°С.

Анализ диаграммы растворимости показал, что обнаруженное соединение МММ с ФСМо конгруэнтно растворимо в воде, поскольку лучи соединения, связующие полюс соединения с началом координат, пересекает поля кристаллизации в широком интервале температур.

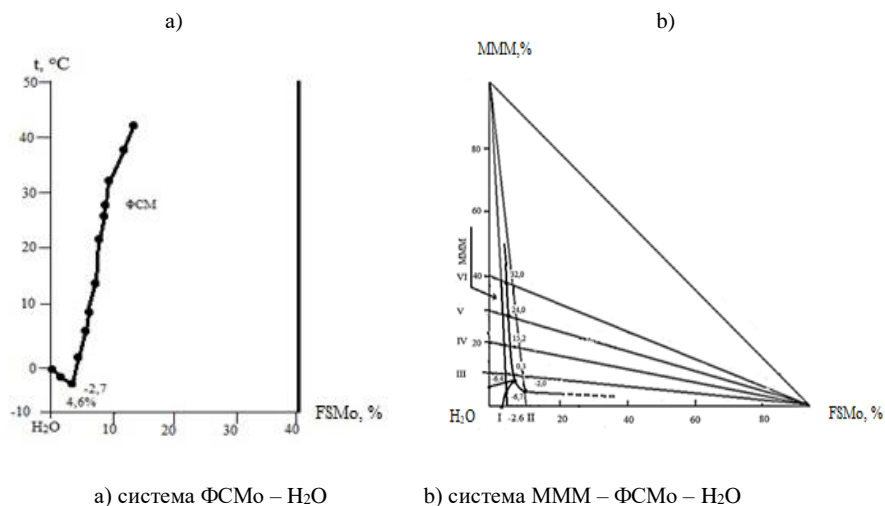


Рисунок 2 – Политермическая диаграмма растворимости систем.

Соединение МММ·ФСМо образуется в интервале температур (-6.9) – 35.2°С при содержании 3.7-38.3% МММ и 5.1-6.5% ФСМо.

2. Изучение химического взаимодействия и определение области кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества в трехкомпонентной водно-солевой системе монометилломочевина – фитосоединение молибдена – вода, изотермическим методом.

Тройная система МММ–ФСМо–вода изучена изотермическим методом физико-химического анализа. Равновесие фаз в системе устанавливалось при непрерывном перемешивании и термостатировании через 8.5 ч.

Полученные данные использовали для определения составов твердых фаз по Скрейнемакерсу и построения диаграмм растворимости при 25°С. Данные по растворимости системы МММ–ФСМо–вода представлены на рисунке 3, из которых следует, что в изученной системе имеет место образование нового соединения состава - МММ·ФСМо.

Таким образом, изотермическим методом установлен область кристаллизации нового ДС – ДВ на основе МММ и ФСМо, при мольном

отношении 1:1, что подтверждает достоверность результатов исследований визуально-политермического метода физико-химического анализа.

Таблица 3 – Двойные и тройные точки системы МММ – ФСМо – Н₂О

Состав жидкой фазы, %			Температура кристаллизации, %	Твердая фаза
МММ	ФСМо	вода		
-	4.6	95.4	-2.6	лед + ФСМо
3.7	5.1	91.9	-6.9	лед + ФСМо•МММ
6.9	6.2	91.2	-6.4	лед+ МММ•ФСМо
6.5	4.9	88.6	-11.0	лед+ МММ•ФСМо+МММ
11.2	5.9	82.9	0.3	МММ•ФСМо +МММ
21.0	5.8	73.2	15.2	МММ•ФСМо +МММ
29.8	5.6	64.6	24.0	МММ•ФСМо +МММ
37.5	6.1	56.4	32.0	МММ•ФСМо +МММ
38.3	6.5	55.2	35.2	МММ•ФСМо +МММ
4.9	-	95.1	-5.9	лед+МММ

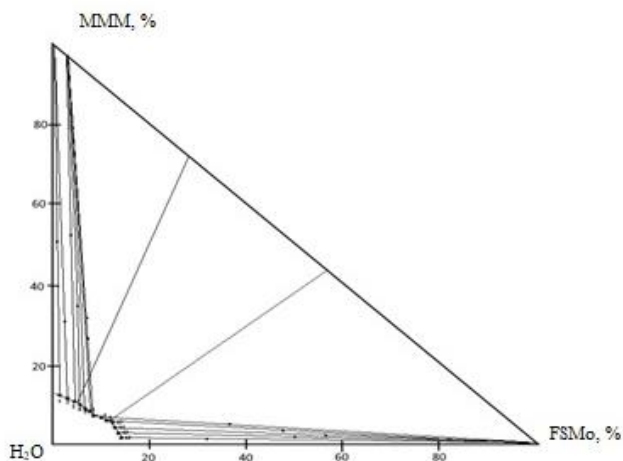


Рисунок 3 – Изотермическая диаграмма растворимости системы МММ-ФСМо-Н₂О.

4. Заключение

1. В АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова» 2015-2020 гг. были исследованы синтез двойных соединений-действующих веществ и разработана технология получения их препаративной формы протравителей семян хлопчатника полифункционального действия на основе МММ, ДММ, микроэлементов меди, цинка, кобальта. Недостатком этих действующих веществ является отсутствие или некоторое повышение численности

азотфиксирующих микроорганизмов, обеспечивающих растения дополнительным азотным питанием.

2. Для повышения обеспечения растений дополнительным азотным питанием в качестве микроэлемента в составе фитосоединения выбран молибден, которому отведена важная роль в обеспечении растений дополнительным азотом посредством фиксации азота из атмосферы клубеньковыми и свободноживущих бактериями.

3. Классическими визуально-политермическим и изотермическим методами химического анализа изучено химическое взаимодействие области кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества в трехкомпонентной водно-солевой системе МММ–ФСМо–вода. Определена область кристаллизации нового двойного соединения – действующего вещества МММ•ФСМо.

Финансирование: Работа выполнена в Институте химических наук имени А.Б. Бектурова по программе целевого финансирования научных исследований на 2021-2023 годы, осуществляемого Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан, по проектам BR10965255.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов между авторами, требующего раскрытия в данной статье.

МОНОМЕТИЛОЛМОЧЕВИНА–МОЛИБДЕННИҢ ФИТОҚОСЫЛЫСЫ–СУ ЖҮЙЕСІНДЕГІ ЖАҢА ҚОС ҚОСЫЛЫСТЫҢ КРИСТАЛДАНУ АЙМАҒЫН АНЫҚТАУ

*Рамазанова Э.Н.**, *Усманов С.*, *Фишер Д.Е.*, *Т. Балғын*, *Есеркеева Н.Н.*

«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
E-mail: elzira82@mail.ru

Түйіндемe. *Кіріспе.* Азот тыңайтқыштары жетіспеген кезде пайдаланылатын дақыл тұқымдарын, атап айтқанда мақтаны улағыштар өсімдіктерді қажетті мөлшерде қосымша азотпен қамтамасыз етпейді. Бұл мақалада мақта өсімдіктерінің ауруларын азайтуға, топырақта оңай гидролизденетін азоттың жиналуын арттыруға және шикі мақтадан жоғары өнім алуға мүмкіндік беретін полифункционалды әрекеттің қолданыстағы және оның негізінде перпаративті композициясын құру міндеті қойылған. *Мақсаты.* Монометилолмочевина-молибденнің фитокосылысы-су үш компонентті сулы-тұзды жүйесіндегі химиялық өзара әрекеттесуін физика-химиялық талдаудың визуалды-политермиялық және изотермиялық әдістерімен зерттеу. *Нысандар.* МММ, МоФҚ, Қос қосылыс МММ-МоФҚ белсенді әрекеттесуші зат. *Нәтижелер.* Бинарлық жүйелер визуалды-политермиялық әдіспен зерттелді: монометилолмочевина (МММ)–су; молибден фито–қосылысы (МоФҚ)–су, сондай–ақ үш жүйе: кең концентрация және температура интервалындағы МММ-МоФҚ-су. Зерттелетін жүйенің құрамына кіретін МММ–су және МоФҚ–су екілік жүйелері (-3.4) 45.4 °С (МММ) дейін және (-1.3) 43.2 °С (МоФҚ) дейін толық қатып қалуы зерттелген. МММ–МоФҚ–судың үштік жүйесі (-11.0 °С) бастап 40.0 °С дейінгі температурада, алты ішкі тілікпен зерттелген; оның ішінде I-IV тарапынан МММ–су–МоФҚ шыңына, ал V–VI тарапынан МоФҚ–су–МММ шыңына жүргізілген. Ерігіштік диаграммасын талдау МММ•МоФҚ қосылысы 3.7-38.3% МММ және 5.1-6.5% МоФҚ құрамы кезінде 35.2 °С дейінгі температура интервалында (-6.9) түзілетінін көрсетті. 25°С температурада изотермиялық әдіспен ерітінді концентрациясының 12.2 – 9.8% МММ және 2.8 – 5.4% МоФҚ жүйесінде МММ кристалдануы, 5.7 - 2.1% МММ және 12.3 – 15.5% МоФҚ кристалдануы, ал 8.2 – 6.4% МММ және 6.2 – 9.3% МоФҚ кристалдануы анықталды МММ•МоФҚ қосылысы ерітіндіден төменгі фазаға бөлінеді. *Қорытынды.* Осылайша, 1:1 мольдік қатынаста монометилолмочевина және молибденнің фитокосылысы негізінде әрекеттесуші заттың

– жаңа қос қосылыстың кристалдану аймағы физика-химиялық талдаудың визуалды-политермиялық және изотермиялық әдістері бекітілді.

Түйін сөздер: әрекеттесуші зат, монометилломочевина, молибденнің фитокосылысы, визуалды-политермиялық әдіс, изотермиялық әдіс.

<i>Рамазанова Эльзира Нурадиловна</i>	<i>ғылыми қызметкер</i>
<i>Усманов Султан</i>	<i>техника ғылымдарының докторы, профессор</i>
<i>Фишер Даметкен Едиловна</i>	<i>химия ғылымдарының кандидаты</i>
<i>Толқын Балғын</i>	<i>кіші ғылыми қызметкер</i>
<i>Есеркеева Назгул Нуркасымовна</i>	<i>кіші ғылыми қызметкер</i>

Список литературы

1. Фунгициды, протравители семенного материала и бактерициды. - <http://www.cnshb.ru/akdil/0034/base/RT/000418.shtm>. №27.08.2020.
2. Усманов С., Идрисов Д.А., Елешев Р.Е., Махмудов Р.У., Калкабаева А.М. Восстановление плодородия почв, защита и питание растений. Стратегическая политика ТОО Агропромышленный концерн «Сункар» в решении проблем. – Алматы: ТОО РПИК «Дaur», 2003. - 404 с.
3. Патент РК 2381. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Мамбетжанова И.Т., Махмудов Р.У., 2017.
4. Патент РК 2382. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Усманов Х.С., 2017.
5. Патент РК 2383. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Толкын Б., Усманов Х.С., 2017.
6. Патент РК 2384. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Кабылбек К., Махмудов Р.У., 2017.
7. Патент РК 2920. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Толкын Б., 2018.
8. Патент РК 2919. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Кабылбек К., Усманов Х.С., 2018.
9. Патент РК 3598. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Рамазанова Э.Н., Толкын Б., Зулпанова Г.К., Усманов А.С., 2019.
10. Патент РК 3597. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Ш. Байбацаева, Х.У. Усманов, Р.У. Махмудов., 2019.
11. Патент РК 4824. Состав для протравливания семян хлопчатника., Усманов С., Омарова Г.Т., Байбацаева Ш., Махмудов Р.У., Зулпанова Г.К., Усманов Х.С., 2019.
12. Молибден для растений / <http://www.agrocounsel.ru/molibden-dlya-rastenij>. №05.10.2014.
13. Русин Г.Г. Физико-химические методы анализа в агрохимии. – Москва, Агропроинздат, 1990. – 303 с.

References

1. Fungicides, seed dressers and bactericides. -<http://www.cnshb.ru/akdil/0034/base/RT/000418.shtm>. №08.27.2020.
2. Usmanov S., Idrisov D.A., Eleshev R.E., Makhmudov R.U., Kalkabaeva A.M. Restoration of soil fertility, protection and nutrition of plants. Strategic policy of LLP Agro-industrial concern "Sunkar" in solving problems. - Almaty: LLP RPIK "Daur", 2003. - 404 p.
3. Patent RK 2381. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Toypasova U.M., Omarova G.T., Mambetzhanova I.T., Makhmudov R.U., 2017.
4. Patent RK 2382. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Toypasova U.M., Omarova G.T., Ramazanova E.N., Usmanov H.S., 2017.
5. Patent RK 2383. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Toypasova U.M., Omarova G.T., Tolkin B., Usmanov H.S., 2017.
6. Patent RK2384. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Toypasova U.M., Omarova G.T., Kabylbek K., Makhmudov R.U., 2017.

7. Patent RK2920. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Ramazanova E.N., Tolkyn B., **2018**.
8. Patent RK2919. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Kabylbek K., Usmanov H.S., **2018**.
9. Patent RK3598. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Ramazanova E.N., Tolkyn B., Zulpanova G.K., Usmanov A.S., **2019**.
10. Patent RK3597. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Baibashchaeva Sh., Usmanov H.U., Makhmudov R.U., **2019**.
11. Patent RK4824. Composition for etching cotton seeds., Usmanov S., Omarova G.T., Baibashchaeva Sh., Makhmudov R.U., Zulpanova G.K., Usmanov H.S., **2019**.
12. Molybdenum for plants / <http://www.agrocounsel.ru/molibden-dlya-rastenij>. №05.10.2014.
13. Rusin G.G. Physical and chemical methods of analysis in agricultural chemistry. – Moscow, Agroproizdat, **1990**. - 303 p.