

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMISOARA

FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ SI INGINERIA MEDIULUI

Chim. MATEESCU CONSTANTIN

CONTIBUTII LA STUDIUL PROCESELOR DE  
OBTINERE A ÎNGRĂSĂMINTELOR LICHIDE COMPLEXE  
CU MICROELEMENTE

TEZA DE DOCTORAT

UNIVERSITATEA POLITEHNICA	
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA	
LC	7A
CC	CH / MAT
NR. /	271.007

Conducător științific,

Prof.dr.ing.AUREL IOVI

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA POLITEHNIC  
TIMISOARA

TIMISOARA

1997

## CUPRINS

Introducere .....	4
Partea I - Îngrășăminte lichide cu microelemente .....	6
Capitolul I - Generalități .....	7
1. Rolul elementelor nutritive în viața plantelor .....	7
2. Clasificarea îngrășămintelor cu microelemente .....	10
Capitolul II - Îngrășăminte lichide cu microelemente .....	11
1. Îngrășăminte lichide simple cu microelemente .....	11
2. Îngrășăminte lichide compuse cu microelemente .....	12
A. Îngrășăminte lichide complexe cu microelemente .....	12
B. Îngrășăminte lichide complexe concentrate cu microelemente ..	14
Capitolul III - Combinații complexe ale microelementelor .....	16
1. Combinații complexe cu polifosfați .....	16
A. Generalități .....	16
B. Combinații complexe ale ionului pirofosfat .....	17
a. Acidul pirofosforic .....	17
b. Combinații complexe ale zincului .....	20
c. Combinații complexe ale manganului .....	22
d. Combinații complexe ale cuprului .....	23
e. Combinații complexe ale fierului .....	25
f. Combinații complexe ale cobaltului .....	26
C. Combinații complexe ale ionului tripolifosfat .....	27
a. Acidul tripolifosforic .....	27
b. Combinații complexe ale zincului .....	30
c. Combinații complexe ale manganului .....	31
d. Combinații complexe ale cuprului .....	32
e. Combinații complexe ale fierului .....	34
f. Combinații complexe ale cobaltului .....	35
2. Combinații complexe cu EDTA .....	36
a. Acidul etilendiaminotetraacetic .....	36
b. Combinații complexe ale zincului .....	39
c. Combinații complexe ale manganului .....	41
d. Combinații complexe ale cuprului .....	42
e. Combinații complexe ale fierului .....	44
f. Combinații complexe ale cobaltului .....	46
Partea II - Cercetări experimentale .....	48
Capitolul IV - Studii asupra obținerii soluției de bază NPK .....	49

1. Generalități .....	49
2. Obținerea soluției NPK din acid fosforic .....	49
a. Modul de lucru .....	50
b. pH-ul masei de reacție .....	50
3. Obținerea soluției NPK din soluții NP industriale .....	53
A. Studiul procesului de eliminare a calciului din sistem .....	53
a. Modul de lucru .....	54
b. Gradul de separare a calciului din soluția NP .....	54
c. Analiza termică și termodiferențială a sulfatului de calciu ...	61
d. Spectrul IR al sulfatului de calciu .....	61
B. Neutralizarea soluției NP .....	64
a. Modul de lucru .....	64
b. Studii asupra neutralizării soluțiilor NP .....	64
Capitolul V - Studiul procesului de obținere a soluțiilor cu microelemente prin prelucrarea acidă a unor deșeuri industriale .....	71
1. Generalități .....	71
2. Studiul procesului de prelucrare acidă a zgurilor de bronz .....	71
a. Modul de lucru .....	71
b. Gradul de recuperare al cuprului și zincului .....	71
3. Studiul procesului de prelucrare acidă a zgurii de zinc .....	75
a. Modul de lucru .....	75
b. Gradul de recuperare al zincului și fierului .....	76
4. Studiul procesului de prelucrare acidă a bateriilor uzate .....	81
a. Modul de lucru .....	81
b. Rezultate experimentale .....	81
Capitolul VI - Studii privind obținerea combinațiilor complexe ale microelementelor .....	84
1. Generalități .....	84
2. Studii privind obținerea complexilor anorganici .....	84
a. Modul de lucru .....	84
A. Studii asupra formării formării complexilor în sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă .....	86
a. Date experimentale .....	86
b. Distribuția speciilor complexilor zincului cu anionul pirofosfat .....	91
c. Considerații asupra formării complexilor .....	97
B. Studii asupra formării formării complexilor în sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă .....	100
a. Date experimentale .....	100
b. Distribuția speciilor complexilor manganului cu anionul pirofosfat .....	105
c. Considerații asupra formării complexilor .....	110

C. Studii asupra formării formării complecșilor în sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă .....	112
a. Date experimentale .....	112
b. Distribuția speciilor complecșilor zincului cu anionul tripolifosfat .....	117
c. Considerații asupra formării complecșilor .....	126
D. Studii asupra formării formării complecșilor în sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă .....	129
a. Date experimentale .....	129
b. Distribuția speciilor complecșilor manganului cu anionul tripolifosfat .....	133
c. Considerații asupra formării complecșilor .....	136
3. Studii privind procesul de obținere a complecșilor organici .....	139
A. Studii privind obținerea complecșilor zincului și manganului cu sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic .....	139
a. Modul de lucru .....	139
b. Considerații privind formarea complecșilor .....	139
B. Obținerea soluției de complecși ai microelementelor cu EDTA .....	143
Capitolul VII - Proces tehnologic .....	148
Capitolul VIII - Concluzii .....	151
Bibliografie .....	155

## INTRODUCERE

În ultimile decenii, exploatarea intensivă a solului datorită unei cerințe tot mai mari de produse alimentare, asociată cu deficitul de îngrășăminte de bază administrate solului, au condus la apariția carențelor în microelemente.

Deficitul în sol al unor microelemente are consecințe negative asupra cantității și mai ales a calității recoltei. Ținând cont că o carență în microelemente se transmite prin lanțul trofic până la om, pot apare perturbații în unele procese biologice de mare importanță în ciclul vieții, cum sunt: procesele de oxido-reducere, controlul pH-lui inter și extracelular, hidroliză etc.

Pe baza studiilor efectuate [1 - 4] s-a constatat că solul din țara noastră prezintă deficit în microelementele zinc, mangan și bor. Carența în microelemente poate fi diminuată temporar dacă ele se introduc în hrana animalelor și omului. Deficitul în sol al microelementelor poate fi înlăturat pe termen mai lung prin folosirea îngrășămintelor solide cu microelemente.

Folosirea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente, prin administrare foliară, este mai eficientă din punct de vedere al asigurării cerințelor plantelor în microelemente, contribuind la obținerea unei producții cantitativ și mai ales calitativ superioare. Prezența microelementelor în îngrășământ asigură o asimilare mai bună de către plante a macroelementelor.

Îngrășămintele lichide complexe cu microelemente asigură raportul optim între macroelemente și microelemente. Conținutul macroelementelor depinde de solubilitatea din sistem. Solubilitatea în sistem este determinată de natura componentilor ce conțin macroelementele respective și de interacțiunile chimice ale acestora, care poate să determine apariția unor noi compuși chimici, ce la rândul lor pot determina modificarea solubilității în sistem.

Existența în soluția de bază NPK a ionilor fosfat și amoniu poate determina formarea fosfaților de metal-amoniu dacă s-ar introduce în soluția de bază sărurile solubile ale microelementelor. În aceste condiții nu se poate asigura o concentrație corespunzătoare pentru microelemente (Fe, Cu, Mn, Zn, Co). Prin urmare este obligatorie obținerea unei soluții în care microelementele să fie complexate, ceea ce asigură concentrația necesară a microelementelor în soluție. Prezența microelementelor sub formă de complecși determină o stabilitate în timp a îngrășămintelor complexe lichide cu microelemente [1 - 3].

Procesul de obținere a îngrășămintelor complexe lichide cu microelemente presupune trei etape bine definite:

- obținerea soluției de bază NPK;
- obținerea soluției de microelemente sub formă de complecși solubili;
- amestecarea celor două soluții.

La obținerea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente trebuie avute în vedere sursele de macro- și microelemente, precum și modul de realizare a procesului tehnologic.

Având în vedere cele de mai sus, prezenta lucrare redă contribuțiile teoretice și practice referitoare la procesul de obținere a unor îngrășăminte lichide complexe cu microelemente.

**PARTEA I**

**INGRASAMINTE LICHIDE CU MICROELEMENTE**

## CAPITOLUL I

### GENERALITATI

Îngrășămintele chimice, respectiv îngrășămintele cu microelemente, constituie astăzi un mijloc indispensabil pentru mărirea recoltelor, în lupta pentru asigurarea hranei omenirii. Sectorul agricol folosește an de an, pe scară tot mai largă îngrășămintele, iar sectorul chimic este chemat să producă cantitativ și calitativ sortimentele cerute de îngrășămintele. Printre problemele deschise ale industriei noastre de îngrășămintele se află și obținerea unor îngrășămintele cu microelemente, adecvate nevoilor agriculturii țării noastre.

În compoziția plantelor intră un număr de 50 - 60 elemente. Se consideră ca fiind de primă necesitate pentru creșterea și dezvoltarea normală a plantelor un număr de 17 elemente: C, H, O, N, P, Ca, Mg, K, S, Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co, Cl. Cu excepția C, H și O, restul elementelor nutritive minerale se clasifică în:

- macroelemente primare: N, P, K;
- macroelemente secundare: Ca, Mg, S;
- microelemente: Fe, Mn, B, Cu, Zn, Mo, Co, Cl.

Plantele iau apa și substanțele minerale din sol, iar oxigenul și carbonul (sub formă de dioxid de carbon) din aer. Pentru creșterea plantelor, substanțele minerale nutritive trebuie să se găsească în sol într-o formă ușor asimilabilă. Dacă aceste substanțe ușor asimilabile sunt insuficiente sau lipsesc, plantele suferă, se opresc din creștere, fructifică puțin sau deloc și pot muri. Substanțele nutritive care sunt insuficiente sau lipsesc, pot fi completate prin îngrășămintele de bază sau îngrășămintele cu microelemente [1, 2].

#### 1. Rolul elementelor nutritive în viața plantelor [2 - 5]

Macroelementele primare se află în sol în cantități suficiente, dar fiind în cea mai mare parte sub formă de produși insolubili, sunt mai greu accesibile plantelor. Aprovizionarea plantelor cu aceste macroelemente se realizează în general prin intermediul îngrășămintelor.

În plante macroelementele se află în proporție de 4 - 5%. Ele își au rolul și locul lor în viața plantelor, rol și loc prezentat în continuare pe scurt:

*Azotul* - este constituentul de bază al citoplasmei și al proteinelor, favorizând înmulțirea celulelor, formarea cloroplastelor, glucidelor ... . Azotul este factorul principal ce determină randamentul recoltelor.

*Fosforul* - este răspândit în întregul aparat vegetativ, dar mai ales în semințe și în țesuturile de creștere. El participă la edificarea structurii moleculare a diferiților acizi nucleici, care în final definesc codul genetic. Fosforul se întâlnește în plante atât sub formă minerală (fosfați de calciu, de magneziu și alcalini) cât și



sub formă organică (compuși organici cu acidul fosforic, obținuți prin esterificare sau prin reacții cu funcții aminice). Compușii organici joacă un rol important în reacțiile chimice care au loc în timpul fotosintezei, precum și de acumulator și transportor de energie necesară în procesele de metabolism, creștere și dezvoltare [3].

*Potasiul* - se găsește în celula vegetală ca ion, el neintrând în compoziția principalilor constituenți organici (glucide, lipide, protide). El are un rol important în menținerea echilibrului acido - bazic din celule. De asemenea potasiul este catalizator al funcționării a aprox. 40 enzime ce joacă rol în procese de sinteză, transport, depunere, schimb de energie. Potasiul activează enzimele ce participă la formarea substanțelor cu greutate moleculară mare (amidon, proteine), din compuși cu greutate moleculară mică.

O bună aprovizionare a plantei cu potasiu, reduce consumul de apă și sensibilizează absorbția energiei luminoase. Pentru sinteza compușilor organici primari, potasiul îndeplinește rolul de acceptor, colector, acumulator și transportor de electroni și energie. De asemenea, potasiul joacă un rol special în menținerea raportului cationi/anioni din celulă, raport care la rândul lui influențează metabolismul acizilor organici [4].

Macroelementele secundare reprezintă 2 - 3% din masa plantei, intrând în compoziția unor aminoacizi, clorofilei și a unor țesuturi. Importanța lor în lumea vegetală constă în faptul că:

*Sulfur* - este constituenții unor aminoacizi esențiali, având un rol apropiat de al azotului, deoarece favorizează înmulțirea celulelor, formarea cloroplastelor și glucidelor.

*Calciul* - dă rezistență țesuturilor și favorizează formarea și maturarea fructelor.

*Magneziul* - este unul din constituenții clorofilei de care este legat prin legături covalente, contribuind la producerea culorii verzi a clorofilei. Ionii de magneziu complexează cu acizii nucleici din interiorul celulelor și este implicat în transmiterea impulsurilor și în metabolismul carbohidraților. De asemenea absorbția fosforului este favorizată de ionii de magneziu [5].

Microelementele, deși reprezintă 0,2 - 0,3% din masa plantei, sunt esențiale pentru viața plantei. Pe scurt rolul microelementelor constă în:

*Fierul* - participă la procesele de oxido-reducere din plante datorită capacității lui de a trece din forma feroasă în forma ferică și invers. Participă în procesul respirator, fiind component al unor fermenți respiratorii. Este activator în procesul de formare a clorofilei și a unor enzime. Insuficiența fierului se manifestă prin încetinirea creșterii și prin cloroza frunzelor, care devin galbene. Se produce și distrugerea hormonului vegetal provocând încetinirea creșterii rădăcinilor și a plantei, precum și la inhibarea acțiunii aminoacizilor.

*Manganul* - este necesar pentru dezvoltarea plantelor, el împreună cu zincul, cuprul și fierul activează procesul de formare al clorofilei, participă la procesul de asimilare a dioxidului de carbon și de oxido-reducere și respirație din plante și îmbunătățește asimilarea cuprului și magneziului. Insuficiența manganului în nutriția plantelor provoacă încetinirea creșterii și a dezvoltării sistemului reticular.

*Borul* - are un rol important în procesul de creștere și dezvoltare al plantelor, deoarece influențează procesul de formare a organelor de reproducere, micșorează toxicitatea altor elemente din sol (cuprul) și stimulează activitatea diferitelor enzime (zaharoza, tirozinaza și pectaza). Borul permite o mai bună utilizare a calciului, participă la procesele de oxido-reducere, ia parte la metabolismul hidraților de carbon și la asimilarea dioxidului de carbon. Insuficiența borului provoacă cloroza, răsucirea frunzelor, îngălbenirea organelor vegetative, opește procesele de creștere și dezvoltare și scade rezistența plantelor la boli.

*Cuprul* - are rol important în metabolismul plantelor, în procesele de oxido-reducere, în sinteza clorofilei și în fructificare, sub influența lui crescând conținutul de acid ascorbic. El intensifică procesele de sinteză a produșilor cu legături fosfatică - produse bogate în energie - precum și metabolismul glucidelor și cel energetic al plantelor. În interacțiune cu Mo, Fe, Co, participă la procesele biochimice de fixare a azotului atmosferic de către microorganisme. Sporește rezistența plantelor la secetă și împreună cu Mn, Zn, Mg, mărește rezistența plantelor la ger. Cuprul mărește rezistența plantelor la bolile provocate de ciuperci. Insuficiența cuprului determină o întârziere a creșterii, o scădere accentuată a fructificării și o micșorare bruscă a gradului de transformare a aminoacizilor în protide.

*Zincul* - joacă un rol foarte important în procesele de oxido-reducere care au loc în organismul plantelor și animalelor. El este un component al unor enzime cu rol în respirație și în același timp activează alte enzime cu rol în transferul, transportul, izolarea și transformarea substanțelor. O bună aprovizionare cu zinc a plantelor mărește rezistența acestora la secetă și ger. Insuficiența zincului împiedică procesele de creștere și fructificare a plantelor.

*Molibdenul* - este unul din elementele esențiale pentru metabolismul plantelor, intrând în alcătuirea unor enzime (hidrogenaza, catalaza, nitroreductaza). El participă la acumularea azotului și la reacțiile de oxido-reducere. Insuficiența molibdenului duce la cloroza și necroza frunzelor, la micșorarea cantității de acid ascorbic, uscarea frunzelor, iar florile nu leagă.

*Cobaltul* - activează enzime care măresc intensitatea procesului de fotosinteză și cantitatea de amidon. De asemenea este și un component al vitaminei B<sub>12</sub>. Insuficiența cobaltului sau lipsa lui în plantele consumate de animale, provoacă anemie și tulburări ale metabolismului general.

Sintetic, în tabelul 1 este prezentat principalul rol al ionilor metalici în procesele biologice [5].

Tabelul 1 - Rolul ionilor metalici în procesele biologice

Tipul de legătură din complex	K	Mg, Ca, Mn	Zn, Co	Cu, Fe, Mo, Mn
	slabă	moderată	tare	tare
Funcții biologice	transfer de sarcină	hidroliză, transfer fosfat	hidroliză, control pH	proces de oxido-reducere
Atomul ligand preferat	O	O	N și S	N și S

## 2. Clasificarea îngrășămintelor cu microelemente [2]

Îngrășămintele cu microelemente se pot clasifica după mai multe criterii:

- După starea de agregare:

- îngrășăminte solide cu microelemente;
- îngrășăminte lichide cu microelemente.

- După modul de obținere și utilizare:

- îngrășăminte primare cu microelemente;
- îngrășăminte de bază (simple și complexe) cu microelemente (microelementele sunt încorporate în îngrășămintele de bază).

- După numărul de microelemente conținute:

- îngrășăminte cu un singur microelement;
- îngrășăminte cu mai multe microelemente sau cu polimicroelemente.

Îngrășămintele de bază simple și complexe, solide și lichide, pot conține încorporate în ele un singur sau mai multe microelemente [2].

Îngrășămintele lichide cu microelemente se clasifică în:

- Îngrășăminte lichide simple cu microelemente;
- Îngrășăminte lichide compuse cu microelemente.

La rândul lor îngrășămintele lichide compuse cu microelemente pot fi clasificate în:

- Îngrășăminte lichide complexe cu microelemente, care au la bază acidul fosforic;
- Îngrășăminte lichide complexe cu microelemente concentrate, care au la bază acidul superfosforic;
- Îngrășăminte lichide în suspensie.

## CAPITOLUL II

### ÎNGRASAMINTE LICHIDE CU MICROELEMENTE

#### 1. Îngrășăminte lichide simple cu microelemente

Îngrășămintele lichide cu azot și microelemente se obțin prin introducerea microelementelor în formă de săruri solubile sau chelați în apă amoniacală, soluții apoase de azotat de amoniu sau uree, amoniacati [2, 6].

În soluțiile  $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  conținutul Cu sau Co nu depășește 0,1%, iar Zn 7,2%, la 25°C. S-au obținut îngrășăminte lichide simple cu un microelement prin introducerea în hidroxid de amoniu a compușilor microelementului Zn [7], Fe [8], Mo [9 - 12], precum și a acidului citric pentru a reduce pH-ul la 6,9 - 8,1. Pe aceeași bază s-au obținut și îngrășăminte lichide simple cu mai multe microelemente (Cu, Zn, Mn, Fe, B) [13, 14].

În soluțiile  $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (21% azot) conținutul B la 19°C este de 0,34%, a Zn la 25°C de 0,5% (în soluțiile cu 18% azot), iar a Cu de 0,75% la 19°C. În soluțiile  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (32% azot) conținutul B la -0,5°C atinge 0,17%, a Mo la 25°C este de 2,97%, iar a Zn la 7°C de 0,5%.

Utilizarea amoniacațiilor pe bază de uree și azotat de amoniu permit mărirea conținutului în microelemente, mai ales cupru și zinc. Introducerea microelementelor într-o soluție amoniacală de sulfat de amoniu, permite să se obțină o soluție care poate fi aplicată prin:

- stropirea îngrășămintelor de bază solide;
- injectare în sol;
- aplicată cu îngrășăminte lichide de alt tip;
- injectată în apa folosită pentru irigație;
- aplicată direct extraradicular.

Plecând de la o compoziție 14 - 16%  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , 28 - 32%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  și 3% uree la care se adaugă apă (o parte compoziție la 20 - 200 părți apă), se obține un îngrășământ lichid cu  $\text{pH} = 3,5 - 4,5$  și cu  $t_{\text{crist}} < -2^\circ\text{C}$  [2].

Dacă în îngrășământul lichid cu un conținut de azot de 27,5 - 32,5% la un raport uree :  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 1 - 1,1$  se introduc microelemente în proporție de 1 - 2%, se reduce temperatura de cristalizare și presiunea de vaporii [1]. În plus, microelementele au un efect inhibitor al nitrificării [15, 16]. Microelementele Zn, Cu, Fe, Mn, Al, Mg pot proveni din deșeurile metalurgiei neferoase, B din borax iar Mo din deșeurile de molibden [17]. S-au obținut astfel îngrășăminte lichide simple cu 22% N, 3% microelemente având  $t_{\text{crist}} = -4^\circ\text{C}$  [18].

Dacă o soluție apoasă de sare de amoniu (sulfat, azotat, sau clorură) se amestecă cu formaldehida în prezența ZnO,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  și/sau  $\text{ZnCO}_3$ , se formează în soluție hexametilentetraamină și se obține un îngrășământ lichid cu zinc [19].

Întrucât soluțiile apoase de sulfat sau azotat de zinc formează cu ureea compuși dubli, care au solubilitate mai mare decât sărurile luate individual, ele se pot folosi ca îngrășăminte lichide. Se propune compoziția 5 - 13,5% zinc, 2 - 10% uree și 31 - 54% apă [20]. În sistemul azotat de amoniu - azotat de cupru - apă s-a stabilit că introducerea azotatului de cupru duce la creșterea solubilității azotatului de amoniu, pe când azotatul de amoniu nu are influență asupra solubilității azotatului de cupru [21].

S-a constatat că ureea formează complecși cu cristalohidrații. În sistemul azotat de mangan - uree - apă s-a pus în evidență formarea unui complex între azotatul de mangan și uree [22]. Complecșii s-au pus în evidență și în sistemul uree - azotat de zinc - apă [23] și în sistemul uree - clorură de zinc apă [24].

S-a obținut un îngrășământ lichid simplu pe bază de uree, cu conținut de Mg și edetați de Mn, Zn, Cu, ce are un pH = 6,2 [25]. În soluțiile de uree se pot adăuga și amoniacăți de cupru și zinc ca microelemente [26], precum și formaldehidă, MnO și compuși de Cu, B, Zn și Fe [27].

În ultima perioadă a apărut tendința de obținere a îngrășămintelor lichide simple de azot cu conținut de sulf. S-a studiat posibilitatea înlocuirii azotatului de amoniu cu sulfatul de amoniu în îngrășămintele lichide clasice cu azot (uree cu azotat de amoniu). Prin aceasta se micșorează procesul de denitrificare, iar temperatura de cristalizare se stabilizează în jur de  $-15^{\circ}\text{C}$ . În aceste îngrășăminte se pot introduce microelemente și inhibitori de nitrificare [28, 29]. S-au obținut îngrășăminte lichide cu raport masic N : S = 2 : 1, ce conțin Mo, complecși ai microelementelor cu EDTA (Mn, Zn, Cu, Fe), cu un pH = 6,0 - 7,0 și densitate  $1250 - 1270 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  [30, 31].

## 2. Îngrășăminte lichide compuse cu microelemente

### A. Îngrășăminte lichide complexe cu microelemente

În calitate de materii prime pentru obținerea îngrășămintelor lichide complexe se folosesc acidul fosforic, amoniacul (lichid sau apă amoniacală), amoniacăți, azotat de amoniu, săruri de potasiu și uree. În locul acidului fosforic și amoniacului se pot folosi fosfați mono- și diamoniacali.

Deoarece întreaga cantitate de fosfor se află în formă de ortofosfați, sărurile solubile ale microelementelor (Fe, Mn, Zn, Cu, Co) nu pot fi folosite ca atare la fabricarea îngrășămintelor lichide complexe, întrucât microelementele precipită ca fosfați cu solubilitate foarte redusă. În acest caz cationii microelementelor trebuie introduși în formă de complecși. La alegerea agenților complexanți trebuie să se țină seama de condițiile pedoclimatice, de influența normelor diferitelor microelemente, de interacțiunea lor reciprocă și de combinațiile de bază și secundare ale îngrășămintelor.

Utilizarea chelaților sau adăugarea unui agent de de complexare îmbunătățesc solubilitatea și stabilitatea îngrășămintelor lichide complexe. Conținutul de apă, pH-ul soluției și conținutul de agent de complexare se reglează astfel încât îngrășămintele să fie stabile chiar la 0°C.

Încorporarea microelementelor sub formă de complecși, prezintă avantajul unei bune amestecări, fără pericol de separare după amestecare, nu au loc reacții nedorite între microelemente și alți componenți ai îngrășământului [2].

Procesul de fabricare a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente constă în obținerea soluției de macroelemente (NPK) în care se introduc complecși ai microelementelor și/sau compuși solubili de B sau Mo.

În general, soluția de macroelemente se obține prin dizolvarea în apă a sărurilor corespunzătoare [32 - 60].

Ca sursă de azot se utilizează:

- azotat de amoniu [32 - 47];
- fosfați de amoniu [32 - 36, 39 - 44, 48 - 53];
- sulfat de amoniu [45, 52];
- azotat de potasiu [32, 33, 35, 48];
- uree [32, 33, 38, 44, 45, 47, 49, 51, 52, 54 - 58].

Drept sursă de fosfor se mai folosește pe lângă fosfații de amoniu și fosfați de potasiu [37 - 39, 45 - 47, 53, 54, 56, 58 - 60].

Ca sursă de potasiu pe lângă azotatul de potasiu și fosfații de potasiu se mai folosesc:

- clorura de potasiu [34, 35, 49, 51, 52, 54];
- sulfat de potasiu [45, 57];
- acetat de potasiu [55].

Soluția de macroelemente se poate obține și prin neutralizarea acidului fosforic urmată de introducerea în sistem a unor săruri solubile ce conțin azot și/sau potasiu până la obținerea compoziției dorite [61 - 70].

Pentru neutralizarea acidului fosforic se utilizează:

- amoniac gazos sau hidroxid de amoniu [61 - 63];
- hidroxid de potasiu [64 - 67];
- carbonat de potasiu [68 - 70].

Soluția de macroelemente NPK se obține și prin neutralizarea cu carbonat sau hidroxid de potasiu a soluției NP industriale urmată de introducerea în sistem a ureei [71].

În soluția de macroelemente NPK se introduc microelementele sub formă de complecși [32 - 34, 37 - 41, 44 - 55, 59 - 61, 64 - 74].

Cel mai utilizat agent de complexare este sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic [33, 34, 38, 44, 45, 53 - 55, 59 - 61, 64 - 70].

Alți agenți de complexare folosiți sunt:

- acidul nitrilotriacetic [72];

- acidul trietilentriaminopentaacetic [73];
- hexametfosfat de sodiu [40];
- acid 1-hidroxi-etilendifosfonic [48, 61];
- lignosulfonat de sodiu [33, 41, 53, 55];
- alchilbenzensulfonat de sodiu [37];
- dodecil sulfat de sodiu [51];
- dioctilsulfosuccinat de sodiu [49];
- acid succinic [50];
- acid citric [34, 52, 70, 74];
- acid lactic [32];
- glutamat de sodiu [54];
- acid humic [39];
- aminoacizi [46];
- produși de la hidroliza alcalină a keratinei [47].

#### *B. Îngrășăminte lichide complexe concentrate cu microelemente [2]*

Fabricarea îngrășămintelor lichide concentrate a fost posibilă în urma dezvoltării producției de acid superfosforic, prin a cărui neutralizare cu amoniac s-au putut obține soluțiile de bază 10 - 34 - 0, 11 - 37 - 0 și altele [2, 75 - 80]. Dacă acidul polifosforic conține  $Fe_2O_3 + Al_2O_3$  în concentrație de 1 - 1,5%, nu sunt necesare operații speciale de eliminare a fierului și aluminiului [81].

Prezența polifosfaților de amoniu în soluțiile de bază măresc capacitatea de chelatare a ionilor metalici și deci obținerea îngrășămintelor lichide concentrate cu microelemente, cu temperatură de cristalizare scăzută și cu stabilitate mare în timp.

La introducerea microelementelor în soluțiile de bază 10 - 34 - 0 și 11 - 37 - 0, acestea formează cu polifosfații de amoniu complecși de compoziție variabilă, care influențează asupra temperaturii de cristalizare și a vâscozității lor. Solubilitatea microelementelor este mai mare în soluția de bază 11 - 37 - 0, decât în soluția 8 - 24 - 0 (obținută pe bază de fosfați) (tabelul 2).

La amestecarea soluțiilor de bază cu uree, azotat de amoniu și clorură de potasiu pentru obținerea îngrășămintelor lichide 8 - 8 - 8; 5 - 10 - 10; 24 - 12 - 0 și altele (tabelul 3), introducerea microelementelor nu prezintă nici o dificultate. În acest proces, dizolvarea clorurii de potasiu se termină după 30 minute. Introducerea microelementelor în soluțiile de bază se realizează la temperaturi de 50 - 90°C.

Introducerea compușilor microelementelor în soluțiile de bază 10 - 34 - 0 și 11 - 37 - 0, până la o anumită limită maximă micșorează puțin temperatura de cristalizare a soluțiilor de bază. Peste această limită, diferită pentru fiecare sursă de microelemente, temperatura de cristalizare crește brusc, iar faza solidă nu dispare nici la încălzire la 40 - 50°C.

Tabelul 2 - Solubilitatea microelementelor în soluțiile de bază la 26,7°C

Component cu microelemente	Solubilitatea microelementelor, %		Durata de stabilitate a 11 - 37 - 0, zile
	11 - 37 - 0	8 - 24 - 0	
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	0,9	0,9	30
ZnO	2,1	0,05	90
ZnSO <sub>4</sub>	2,3	0,06	
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	0,5	
MnSO <sub>4</sub>	0,08	0,08	
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1	0,08	30
CuO	0,7	0,03	30
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,5	0,13	30

Tabelul 3 - Compoziția și proprietățile unor îngrășăminte complexe cu microelemente

Îngrășământ	Conținutul în microelemente, %					Stabilitate, zile	
	B	Cu	Zn	Mn	Mo	la 25°C	la 0°C
8 - 8 - 8	0,2	0,3	0,3	0,05	0,05	180	1
5 - 10 - 10	0,3	0,4	0,3	0,06	0,07	180	180
24 - 12 - 0	0,3	0,4	0,4	0,07	0,08	180	30

S-a semnalat și utilizarea pirofosfatului de potasiu [74] sau a polifosfatului de potasiu [82] pentru obținerea unor soluții PK în care se dizolvă uree [74] sau uree și sulfat de amoniu [82] urmată de introducerea microelementelor.



## CAPITOLUL IV

### COMBINATII COMPLEXE ALE MICROELEMENTELOR

#### 1. Combinații complexe cu polifosfați

##### A. Generalități

Se cunosc mulți liganzi anorganici, atât molecule neutre ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ) cât și anioni ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ , ...) care pot complexa ionii metalici aflați în soluție. Pentru a putea fi utilizați în domeniul îngrășămintelor lichide, liganzii trebuie să îndeplinească o serie de cerințe cum sunt :

- valori mari ale constantelor de stabilitate a complecșilor metalici formați cu liganzi anorganici;
- grad mare a absorbției foliare a microelementelor;
- să nu fie toxici pentru plante;
- să fie ieftini.

Liganzii anorganici care corespund cel mai bine la aceste cerințe sunt fosfații liniari condensați (polifosfați), în special pirofosfații și tripolifosfații. Polifosfații au cea mai largă utilizare în industria îngrășămintelor lichide, deoarece se pot obține cu prețuri mai mici și au o capacitate mare de complexare a microelementelor [1].

Conceptul de fosfați condensați se referă la un grup de compuși ai fosforului în care grupările tetraedrice  $PO_4$  sunt legate între ele prin punți de oxigen [83].

Acizii polifosforici aparțin clasei de fosfați liniar condensați și sunt descriși cu formula generală  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  [84]. Unitatea structurală de bază pentru fosfații liniar condensați este un tetraedru regulat  $PO_4$  al cărui centru este ocupat de un atom de fosfor tetracoordinat prin legături  $\sigma$  la cei 4 atomi de oxigen situați în vârfurile tetraedrului [85].

Deoarece atomii de fosfor și oxigen au electronegativități foarte diferite ( $X_P = 2,19$ ;  $X_O = 3,44$ ) legătura  $P - O$  este parțial polarizată, având un caracter ionic de 34%. Această distribuție neuniformă a sarcinilor determină ca pe lângă electronii din legătura  $\sigma sp^3$ , orbitalii  $d$  ai atomului de fosfor să fie ocupați și de câțiva electroni liberi ai atomilor de oxigen, formând astfel legături  $\pi$ , ceea ce determină o egalizare parțială a distribuției sarcinii între atomii de P și O.

Prin formarea legăturilor  $\pi$  se realizează o stare energetică favorabilă, astfel că polaritatea legăturii  $P - O$  dispăre parțial iar legătura primește un caracter parțial de legătură dublă (covalentă) și deci legătura  $\pi$  se distribuie uniform pe cât mai multe legături  $P - O$ . Această tendință de distribuie uniformă este forța motrice pentru ruperea unui  $H^+$  foarte acid pentru fiecare tetraedru  $PO_4$ . De

asemenea legăturile  $\pi$  determină și o scurtare a distanțelor interatomice și deci o modificare a sarcinilor în tetraedrul  $\text{PO}_4$  [86].

### B. Combinații complexe ale anionului pirofosfat

#### a. Acidul pirofosforic

Acidul pirofosforic,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , este primul compus din seria acizilor polifosforici. Este un acid tetrabazic, mai tare decât acidul ortofosforic.

Elementul structural de bază este tetraedrul regulat  $\text{PO}_4$  (figura 1).

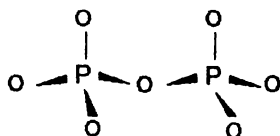
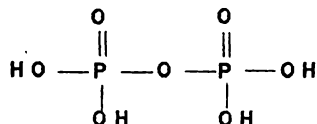


Figura 1 - Unitatea structurală de bază pentru acidul pirofosforic

Pe baza studiilor de emisie spectrală efectuate asupra unor compuși ai fosforului [87, 88] s-a propus pentru acidul pirofosforic formula structurală:



Pentru a se stabili structura pe care o au în soluție acidul pirofosforic și anionii  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$  și  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  s-au efectuat calcule teoretice de orbitali moleculari [89, 90]. Pentru determinarea structurii cu energie minimă a acidului pirofosforic și anionilor lui s-a folosit modelul de polarizare [91] și metode de calcul ale chimiei cuantice [92] utilizând teoria câmpului auto-consistent [93].

Din aceste modele teoretice reiese că legătura  $\text{P} - \text{O} - \text{P}$  nu este liniară, unghiul corespunzător legăturii aparținând domeniilor:  $[117 - 121,5^\circ]$  pentru acid,  $[117 - 129,9^\circ]$  pentru  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$  și  $[109,5 - 148^\circ]$  pentru anionul  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  [89 - 95]. Modelele calculate prevăd existența a două legături de hidrogen în molecula acidului pirofosforic, care se păstrează și în structura anionilor  $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$  și  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  (figura 2), confirmând că deprotonarea primilor doi hidrogeni se face ușor.

Constantele de disociere acidă sunt prezentate în tabelul 4, iar distribuția speciilor acidului pirofosforic, calculate cu datele din [119], în figura 3.

Se observă din tabelul 4 că deprotonarea acidului pirofosforic se face în trepte, primii doi protoni disociind ușor și aproape concomitent (valori mici și apropiate pentru  $\text{p}K_1$  și  $\text{p}K_2$ ). Distribuția speciilor acidului pirofosforic (figura 3)

arată că la  $\text{pH} = 3 - 5$  în soluție este dominant anionul  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ , iar la  $\text{pH} = 6 - 7$  anionul  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ .

Tabelul 4 - Constantele de disociere acidă ale acidului pirofosforic

Nr. crt.	$\text{pK}_1$	$\text{pK}_2$	$\text{pK}_3$	$\text{pK}_4$	tăria ionică temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Literatura
1.	0,82	1,81 2,64	6,76 6,13	8,93 9,42	$\mu=1$ ( $\text{Me}_4\text{NCl}$ ) $\mu=0$	[94]
2.	1,0	2,0	5,6	9,4	$\mu=0,44$ ( $60^{\circ}\text{C}$ )	[95]
3.		2,28	6,70	9,37	$\mu=0$	[96]
4.	1,0	1,5	5,8	8,2	$\mu=0$	[97]
5.	0,97	2,27	6,54	9,29	$\mu=0$	[98]
6.	1,7	1,75	5,98	8,74	$\mu=1$	[99]
7.	0,97	2,12	5,84	8,01	$\mu=0$	[100]
8.	0,8	1,8	6,1	8,9		[101]
9.	0,85	1,96	6,54	8,46	$\mu=0$	[102]
10.	- 0,44	2,64	6,76	9,41	$\mu=0$	[103]
11.	1,52	2,36	6,60	9,25	$\mu=0$	[104]
12.		1,50 2,33			$\mu=1$ $\mu=0$	[105]
13.	1,09	2,33			$\mu=0$	[106]
14.			6,02	8,36	$\mu=0,1$	[107]
15.	0,70	2,19	6,80	9,59	$\mu=0$	[108]
16.			5,76	8,04	$\mu=0,2$ ( $22^{\circ}\text{C}$ )	[109]
17.	0,85	1,96	6,68 6,57	9,39 9,62	$\mu=0$ ( $18^{\circ}\text{C}$ ) $\mu=0$	[110]
18.	1,52	2,64	6,70	9,37	$\mu=0$	[111]
19.			6,26 6,33	8,81 8,92	$\mu=0,2$ $\mu=0,2$ ( $37^{\circ}\text{C}$ )	[112]
20.	0,86 0,46 0,59	1,50 1,18 1,24	5,76 5,31 5,38	8,21 7,69 7,28	$\mu=0$ $\mu=1$ ( $\text{KCl}$ ) $\mu=3$	[113]
21.	1,38	1,88	5,97	8,46	$\mu=0,5$ ( $\text{Me}_4\text{NCl}$ )	[114]
22.	0,85	1,49	5,77	8,46	$\mu=0$	[115]
23.	1,38 1,38	1,89 1,89	5,59 5,54	7,63 7,45	$\mu=0,5$ ( $\text{KCl}$ ) $\mu=0,5$ ( $\text{NaCl}$ )	[116]
24.	0,70	1,35			$\mu=3$ ( $\text{NaCl}$ )	[117]
25.	1,52	2,36	6,60	9,25	$\mu=0$	[118]
26.	0,71 0,68 0,72 0,89	1,88 1,65 1,66 2,29	6,10 5,83 5,69 6,72	8,77 8,06 7,84 9,60	$\mu=0,25$ ( $\text{Me}_4\text{NCl}$ ) $\mu=0,25$ ( $\text{KCl}$ ) $\mu=0,25$ ( $\text{NaCl}$ ) $\mu=0$	[119]

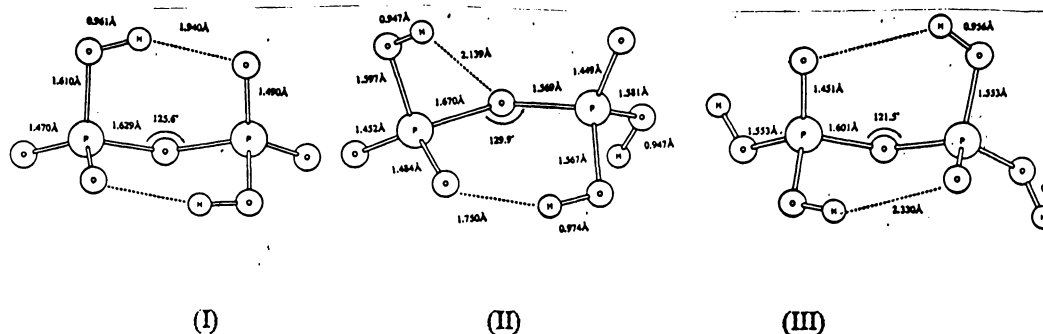


Figura 2 - Geometria moleculei  $H_4P_2O_7$  (I) și a anionilor  $H_3P_2O_7^-$  (II) și  $H_2P_2O_7^{2-}$  (III) stabilite pe baza teoriei câmpului auto-consistent [93]

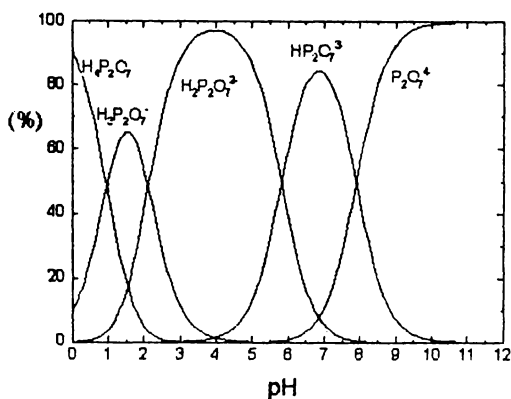


Figura 3 - Distribuția speciilor acidului pirofosforic

Bazicitatea anionilor, existența în moleculă a atomilor de oxigen (donori de electroni) și configurația moleculei, conferă acidului pirofosforic capacitatea de a sechestra ioni metalici în inele chelatice de 6 atomi, în care anionul pirofosfat este un ligand bidentat (figura 4).

Cu excepția Mo, B și Cl, restul microelementelor reacționează cu soluții apoase de pirofosfat, formând precipitate insolubile ce se dizolvă în exces de pirofosfat ca rezultat al formării unui ion complex microelement - pirofosfat.

În acești complecși hexacoordinarea metalului este cea mai importantă configurație pentru elementele din blocul  $d$  ( $d^1 - d^9$ ) cărui aparțin aceste microelemente [94, 122]. Pentru  $Fe^{3+}$  (stare de oxidare înaltă) este comună heptacoordinarea [122].

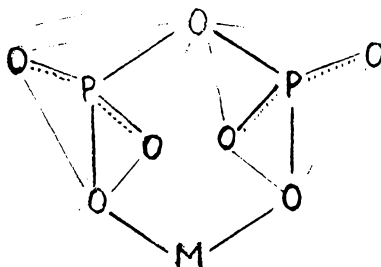
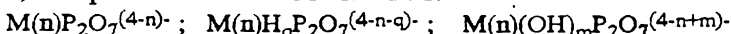
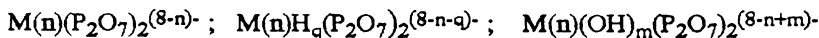


Figura 4 - Inelul chelatic ce se formează într-un complex pirofosfato - metalic

În general microelementele formează anioni complecși monopirofosfato - metalici, cu raport de combinare  $M : L = 1 : 1$ :

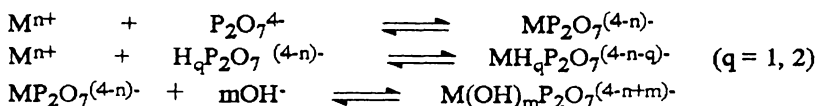


precum și anioni complecși bis pirofosfato - metalici, cu raport de combinare  $M : L = 1 : 2$ :

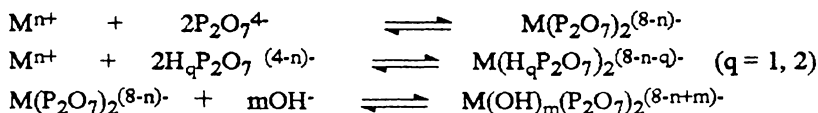


Ionul pirofosfat fiind un ligand bidentat, în sfera de coordinare pot intra un număr variabil molecule de apă pentru a asigura hexacoordinarea ionului metalic. La pH acid unii complecși sunt protonați, iar la pH alcalin poate avea loc hidroliza lor.

Formarea complecșilor 1 : 1 este redată prin echilibrele:



Complecșii 1 : 2 se formează conform echilibrelor:



#### b. Combinații complexe ale zincului

Datele de literatură arată că în general, ionul de zinc formează cu anionul pirofosfat ioni complecși cu raport de combinare  $Zn : L = 1 : 1$  și  $1 : 2$  precum și compuși insolubili cu raport molar de combinare  $2 : 1$ ;  $3 : 2$ ;  $1 : 1$  și  $1 : 2$ . Constantele de formare, metoda de determinare și condițiile de formare ale complecșilor sunt prezentate în tabelul 5.

Se observă din tabelul 5 formarea la  $\text{pH} < 8$  a complexului cu raport molar  $\text{Zn} : \text{L} = 1 : 1$ . În mediu acid are loc protonarea complexului, iar la  $\text{pH} > 8$  în sfera de coordinare intră și un ion  $\text{OH}^-$ .

În exces de ligand și la  $\text{pH} = 7 - 10$  se formează complexul cu raport molar  $\text{Zn} : \text{L} = 1 : 2$ . Practic, la raport molar  $\text{L} : \text{Zn} > 3 : 1$  toți ionii de zinc sunt complexați [132].

La flotarea cu clorură de cetilpiridină a ionilor metalici divalenți ( $10^{-4}$  M) din soluții de pirofosfat ( $10^{-3} - 10^{-2}$  M), la  $\text{pH} = 6,5 - 10$  s-a estimat și formarea unui complex cu raport molar  $\text{Zn} : \text{L} = 1 : 3$  [133].

Existența acestor anioni a permis formularea pirofosfaților insolubili ca :  $\text{Zn}[\text{ZnP}_2\text{O}_7]$  și  $\text{Zn}_3[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]$  [134].

Tabelul 5 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale zincului cu ionul pirofosfat

Nr. Crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ ; (temp.)	pH.	Metoda de studiu	Literatura
1.	$\text{ZnP}_2\text{O}_7^{2-}$	8,7	(25°C)	3 - 9	Potenț.	[123]
		6,45			Potenț.	[103]
		7,36	0,2 (25°C)	<8	Potenț.	[124]
		8,5	(40°C)	8	Potenț.	[125]
		9,11	(30°C)	7,5 - 9,6	Amperom.	[126]
		4,3	0,5 (25°C)	10	Potenț.	[116]
2.	$\text{ZnHP}_2\text{O}_7^-$	6,43			Spect.; pol.	[127]
		4,49	0,2 (25°C)	3 - 6	Potenț.	[124]
3.	$\text{Zn}(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$			10	Spect.; pol.	[127]
		4,4	(25°C)	3 - 9	Potenț.	[123]
		5,63	0,2 (25°C)	>8	Potenț.	[124]
		3,7	(40°C)	>9,5	Potenț.	[125]
				>10,5	Electrodep.	[128]
4.	$\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$		0		Electrodep.	[129]
		6,54			Pot., Cond.	[130]
		4,8	(25°C)		Potenț.	[123]
		4,04	1		Potenț.	[131]
		6,48	0		R. compet.	[132]
		3,0	(40°C)	9 - 10	Potenț.	[125]
		7,7	0,5 (25°C)	7,5 - 9,6	Potenț.	[116]
5.	$\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_3^{10-}$		sol. dil.	7 - 10,5	Electrodep.	[128]
				<9,5	Electrodep.	[129]
				6,5 - 10		[133]

Compusul insolubil cu raport molar de combinare 2 : 1,  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [132, 135 - 141] precipită din soluțiile cu raport molar  $\text{Zn} : \text{L} \geq 2 : 1$ , la pH acid ( $\text{pH} = 4$  [135];  $\text{pH} = 4,5 - 5,0$  [136];  $\text{pH} < 5$  [139];  $\text{pH} < 7$  din soluții 0,125M [137]). Zincul este hexacoordinat în pirofosfat [94]. Din soluțiile 0,125M, în care

raportul molar inițial Zn : L = 1 : 1 la pH = 9,5 - 12 sau 2 : 1 la pH = 7,7 - 12,0 precipită compusul amorf  $KZn_2(OH)P_2O_7 \cdot 3H_2O$  [137].

Compușii insolubili cu raport molar 3 : 2 se separă la interacțiunea sărurilor de zinc cu pirofosfatul de amoniu -  $(NH_4)_2Zn_3(P_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$  - [142 - 144], sau pirofosfatul de potasiu -  $K_2Zn_3(P_2O_7)_2 \cdot xH_2O$  - ( $x = 3$  [136, 137, 139];  $x = 2,5$  [141]). Precipitatul apare la pH slab bazic (8,6 - 9,3) [136, 137, 139], din soluții cu raport inițial Zn : L = 1 : 1 [137] sau din soluții cu raport variabil când Zn : L < 1 : 3 [136].

Pirofosfații insolubili cu raport de combinare 1 : 1  $(NH_4)_2ZnP_2O_7 \cdot H_2O$  [142 - 144] și  $K_2ZnP_2O_7 \cdot 2H_2O$  [136, 137, 139, 141] se separă la pH = 8,9 - 9,5 [136 - 139] până la raport molar Zn : L < 1 : 4 [136]. În soluțiile cu raport inițial Zn : L = 1 : 1 la pH = 2,1 - 2,4 se separă din sistem  $KHZnP_2O_7 \cdot 3H_2O$  [137]. S-a semnalat și precipitarea hidrotermă a  $NaHZnP_2O_7$  [145].

Prođușii solizi în care raportul molar de combinare Zn : L este 1 : 2  $(NH_4)_6Zn(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$  [142] și  $K_6Zn(P_2O_7)_2 \cdot 10H_2O$  [136, 139] s-au separat la pH = 9,4 - 12,0 când raportul de combinare Zn : L < 1 : 5. La pH = 1 - 2 din soluțiile cu raport Zn : L = 1 : 1 precipită  $(NH_4)_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \cdot 2H_2O$  [143, 144] sau  $K_2H_4Zn(P_2O_7)_2 \cdot 4H_2O$  [137].

### c. Combinații complexe ale manganului

Datele de literatură arată că în general în soluție, ionul mangan formează cu ionul pirofosfat complecși cu raport molar de combinare Mn : L = 1 : 1 și 1 : 2, care la pH acid sunt protonați. În sistemul  $Mn^{2+} - P_2O_7^{4-} - H_2O$  se separă și compuși insolubili, cu raport de combinare Mn : L = 2 : 1; 3 : 2 și 1 : 1.

Anionul  $P_2O_7^{4-}$  fiind un ligand bidentat, în complexul 1 : 1  $MnP_2O_7^{2-}$  hexacoordinarea  $Mn^{2+}$  se realizează cu 4 molecule de apă. Spectrele RMN  $^{31}P$  arată că până pH = 8 complexarea nu este completă nici la raport molar L : Mn = 100 : 1 [146]. La pH > 8 complexarea este completă, dar se formează la raport molar L : Mn = 10 : 1 și complexul 1 : 2  $Mn(P_2O_7)_2^{6-}$  [147], iar de la pH > 10 se formează doar complexul 1 : 2 [127].

În tabelul 6 sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai manganului cu anionul pirofosfat, conform datelor de literatură.

La pH = 0,1 - 7,2 anionii perhidroxil  $HO_2^-$  sau superoxid  $O_2^-$  oxidează, în soluțiile complecșilor pirofosfat,  $Mn^{2+}$  la  $Mn^{3+}$ , obținându-se complecșii  $Mn^{(3+)}(H_xP_2O_7)_3^{(9-3x)-}$  ( $x = 1$  sau 2) [151]. La pH > 7 complexul este foarte instabil și disproporționează în  $MnO_2$  și  $Mn^{2+}$  [149].

Pirofosfatul de mangan,  $Mn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  se separă la raport molar de combinare L : Mn = 1 : 2, la pH = 4 din soluțiile de pirofosfat de potasiu, pH = 5 din soluțiile de pirofosfat de amoniu și pH = 6 din soluțiile de pirofosfat de sodiu [152].  $Mn^{2+}$  este hexacoordinat în pirofosfat [94].

Din soluțiile de pirofosfat de sodiu sau amoniu, la raport molar Mn : L > 3 : 2 din sistem precipită  $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  [148] sau  $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [150]. Compușii insolubili cu raport molar de combinare Mn : L = 1 : 1 se separă la pH bazic după cum urmează:  $\text{NH}_4\text{HMnP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  la pH = 8,  $\text{K}_2\text{MnP}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  la pH = 9 și  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  la pH = 10 [152]. Prin metoda hidrotermă s-a obținut și  $\text{NaHMnP}_2\text{O}_7$  [145].

Tabelul 6 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale manganului cu ionul pirofosfat

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$\text{MnP}_2\text{O}_7^{2-}$	6,40	0,2 (25°C) 0,5 (22°C)	7 - 10 7 - 10	Cond. Potenț. Sohub. RMN	[148] [114] [147] [146]
2.	$\text{MnHP}_2\text{O}_7^-$	3,65	0,2 (25°C)		Potenț.	[114]
3.	$\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$	2,41 1,79	0,2 (25°C) 0,5 (22°C)	6,7 - 9,4 7 - 10 10	Potenț. Polarog. Potenț. Sohub. Spect. Pol.	[149] [150] [114] [147] [127]
4.	$\text{MnH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{4-}$			puternic acid	Potenț. Spect. Pol.	[149] [127]
5.	$\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_4^{8-}$				Heterom.	[148]

#### d. Combinații complexe ale cuprului

Datele de literatură arată că în soluție ionul  $\text{Cu}^{2+}$ , spre deosebire de  $\text{Zn}^{2+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$ , formează cu anionii pirofosfat o gamă largă de complecși cu raporturi molare de combinare 4 : 1; 2 : 1; 1 : 1; 2 : 3 și 1 : 2, în schimb compușii insolubili care se separă din sistem sunt doar cei în raport molar de combinare 2 : 1 și 3 : 2.

În tabelul 7 sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai cuprului cu anionul pirofosfat, conform datelor de literatură. Din tabel se observă existența unei game largi de complecși protonați, în deosebi pentru complexul cu raport molar de combinare Cu : L = 1:2.

Pirofosfatul de cupru se separă la pH = 3,5 - 5,5 [135, 148, 166, 167], iar din soluții izomolare  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  la raport molar L : Cu = 0,05 - 0,55 [168]. Pirofosfatul separat are un număr variabil de molecule de apă: 0 - [148], 3 - [167], 5 - [166, 168, 169].

Din sistemul cupru - pirofosfat se separă  $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  la pH = 2,0 - 5,5 [154],  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  la raport de combinare L : Cu = 0,75 - 1,85 [168], precum și  $\text{K}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  [169].



Tabelul 7 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale cuprului cu ionul pirofosfat

Nr. crt.	Ionul complex	pK	$\mu$ , (temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_7^{4+}$		(25°C) 0; (25°C)	4	Heterom.	[148] [153]
2.	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7^0$		1 0; (25°C)	7	Spectr.	[154] [153]
3.	$\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$	6,4 4,2 6,4 6,7 9,07 5,56 6,02 4,98 7,91	1; (25°C) 0,1; (25°C) 0,5; (25°C) 0,2; (25°C)	5 - 7 <8,6 8	Pol. Spect. Potenț. Solubilit. Potenț. Spectr. Potenț. Amperom. Potenț. Potenț.	[155] [154] [156] [157] [158] [159] [160] [126] [116] [115]
4.	$\text{CuHP}_2\text{O}_7^-$	5,25 4,06 4,71	1; (25°C) 0,2; (25°C)	3,6 - 5,0 2 - 3 9	Pol. Spectr. Potenț. Spectr. Potenț.	[155] [154] [158] [161] [115]
5.	$\text{CuH}_2\text{P}_2\text{O}_7^0$	3,31	1; (25°C)		Potenț.	[158]
6.	$\text{Cu}(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7^{3-}$			>10	Potenț.	[156]
7.	$\text{Cu}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3^{8-}$		(25°C)		Heterom.	[148]
8.	$\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$	3,6 7,3 4,1 2,3 4,58 3,9 7,3 4,21 3,45	1; (25°C) 0,1; (25°C) 0; (25°C) 0,5; (25°C) 0,2; (25°C)	>7 8,5 7 - 9,5 3,5 - 6,5 7,5 - 9,6 10 7 - 10 8,5 - 9	Pol. Spectr. Potenț. Pot. Cond. Solubilit. Potenț. Potenț. Potenț. Spectr. RMN electrored.	[155] [154] [156] [148] [157] [158] [160] [153] [162] [116] [115] [127] [146] [163]
9.	$\text{CuH}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{5-}$	6,76	1; (25°C)	8 8 - 10	Pol. Sch. ionic Potenț.	[155] [164] [158]
10.	$\text{CuH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{4-}$	5,78 3,87	1; (25°C) 0,2; (25°C)	3,6 - 5 2 - 3 4 - 5 acid	Pol. Spectr. Sch. ionic Potenț. Potenț. Pol.	[155] [154] [164] [158] [115] [127]
11.	$\text{CuH}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{3-}$	4,4	1; (25°C)	2 - 3	Potenț. Sch. ionic	[164] [158]
12.	$\text{CuH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{2-}$	3,21	1; (25°C)		Potenț. Spectr. el.	[158] [165]
13.	$\text{CuH}_5(\text{P}_2\text{O}_7)^-$			1	Sch. ionic	[164]

### e. Combinații complexe ale fierului cu ionul pirofosfat

Există puține date referitoare la complexii ce se formează în sistemul  $\text{Fe}^{2+} - \text{P}_2\text{O}_7^{4-} - \text{H}_2\text{O}$ . Complexul  $1 : 1 \text{ FeP}_2\text{O}_7^{2-}$  se formează de la  $\text{pH} = 0,3 - 3$  constanta lui de formare fiind  $\text{pK} = 5,2$  [170]. Complexul  $1 : 2 \text{ Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  are la  $\text{pH} = 10$  constanta de formare  $\text{pK} = 5,08$  [127].

Complexii  $\text{Fe}(\text{II})$  sunt instabili față de aer, oxigenul din aer oxidând ușor  $\text{Fe}(\text{II})$  la  $\text{Fe}(\text{III})$ . Viteza de oxidare este semnificativ mărită în prezența unor liganzi și este explicată prin labilizarea unuia sau mai multor locuri de coordinare de la atomul central de fier [171 - 173].

Pentru ionul  $\text{Fe}^{3+}$  s-a observat formarea complexilor cu raport molar  $\text{Fe} : \text{L} = 2 : 1$ ;  $1 : 1$  și  $1 : 2$  precum și a compuşilor insolubili cu raport molar de combinare  $\text{Fe} : \text{L} = 4 : 3$ ;  $3 : 2$  și  $1 : 1$ . În tabelul 8 sunt prezentate constantele de formare,  $\text{pH}$ -ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai fierului cu anionul pirofosfat, conform datelor de literatură.

Din spectrul Moessbauer pentru soluțiile ce conțin complexul  $1 : 2$  s-a obținut structura  $\text{H}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]4\text{H}_2\text{O}$  pentru complexul care se formează în mediu acid, respectiv  $\text{Na}_5[\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})]3\text{H}_2\text{O}$  pentru mediu bazic, deoarece simetria electronilor  $d$  în jurul ionului  $\text{Fe}^{3+}$  în complexul format în mediu acid este mai distorsionată decât în mediu bazic [178].

Tabelul 8 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale fierului cu ionul pirofosfat

Nr. crt.	Ionul complex	pK	$\mu$ , (temp.)	pH	Metoda de lucru	Literatura
1.	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2+}$	23,5	0; (25°C)		cinetică potenț.	[174] [175]
2.	$\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_2$			9 - 10	potenț.	[175]
3.	$\text{FeP}_2\text{O}_7^-$		0,2		solubilit. amperom.	[177] [175]
4.	$\text{FeH}_2\text{P}_2\text{O}_7^+$	6,97 6,62		2,35 0,8 - 3,5	cinetică potenț.	[174] [176]
5.	$\text{FeH}_3\text{P}_2\text{O}_7^{2+}$	6,43 6,05		1,5 - 1,8 0,8 - 3,5	cinetică potenț.	[174] [176]
6.	$\text{Fe}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{5-}$	5,08		10 alcalin 8	spectr. solubilit. sp. Moessb potenț.	[127] [177] [178] [179]
7.	$\text{FeH}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{3-}$			6 - 9	amperom.	[180]
8.	$\text{FeH}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2^-$	12,1		0,3 - 3,0 acid	potenț. sp. Moessb.	[176] [178]
9.	$\text{FeH}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2^+$	11,25		0,8 - 3,5	potenț.	[176]

Deoarece în intervalul de pH = 3 - 4,5 în soluție predomină anionul complex  $H_2P_2O_7^{2-}$ , se formează complexul protonat de fier  $FeH_2(P_2O_7)_2^{3-}$ . Dacă pH-ul scade, crește gradul de protonare, astfel că la pH < 3 în soluție există și complecșii anionici  $FeH_3(P_2O_7)_2^{2-}$  și  $FeH_4(P_2O_7)_2^{-}$  [178].

Produsul insolubil cu raport molar 4 : 3  $Fe_4(P_2O_7)_3 \cdot 17H_2O$  se separă din soluții diluate la raport L/Fe = 0,7 - 0,9 [181]. Din soluții cu concentrație > 0,3M se separă produsul anhidru [182]. Din soluții 0,02M s-au separat  $Fe_3(P_2O_7)_2(OH) \cdot 12H_2O$  la raport L/Fe = 0,3 - 0,6,  $KFeP_2O_7 \cdot 4H_2O$  la raport 1,1 și  $K_2FeP_2O_7(OH) \cdot 2,5H_2O$  la raport 2,6 - 4,0 [179].

#### f. Combinații complexe ale cobaltului cu ionul pirofosfat

Din datele de literatură reiese că în general, în sistemul  $Co^{2+} - P_2O_7^{4-} - H_2O$  se formează complecși cu raport molar de combinare Co : L = 1 : 1 și 1 : 2 și se separă compuși insolubili cu raport de combinare Co : L = 2 : 1; 3 : 2; 1 : 1 și 1 : 2. În tabelul 9 sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai cobaltului cu anionul pirofosfat, conform datelor de literatură.

Tabelul 9 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale cobaltului cu ionul pirofosfat

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (temp.)	pH	Metoda de lucru	Literatura
1.	$Co_3(P_2O_7)_2^{2-}$		(25°C)	7,5	potenț.	[183]
2.	$CoP_2O_7^{2-}$		(25°C)	7 - 10	RMN heterom.	[146]
			(25°C)	8	potenț.	[148]
		7,36	0,1(25°C)		potenț.	[183]
		6,53	0,2(25°C)		potenț.	[184]
		6,70	0,5(25°C)		potenț.	[114]
					potenț.	[116]
3.	$CoHP_2O_7^{-}$	4,07	0,1(25°C)		potenț.	[184]
		3,70	0,2(25°C)		potenț.	[114]
4.	$Co(P_2O_7)_2^{6-}$	3,02	(25°C)	9,6	spectr.	[130]
			(25°C)		potenț.	[183]
		2,18	0,5(25°C)		spectr.	[185]
		2,82	0,2(25°C)		potenț.	[114]
		6,05	0,5(25°C)		potenț.	[116]

Pirofosfatul de cobalt  $Co_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$  se separă din soluții 0,5M la raport molar de combinare  $n = L/Co = 0,05 - 0,55$  [148, 186], iar pentru  $n = 0,67 - 3$  precipită  $K_2Co_3(P_2O_7)_2 \cdot 4H_2O$  [186]. Din soluții diluate ( $c < 0,01M$ ), monopirofosfatul precipită la pH = 5,3 [183]. Din soluții mai concentrate precipită  $K_2CoP_2O_7 \cdot 4H_2O$  ( $n = 3$ ;  $c = 1,5M$ ) [187] și  $(NH_4)_2CoP_2O_7 \cdot 4H_2O$  ( $n = 1,5$ ;  $c =$

1M) [188]. Utilizând soluție concentrată (0,2M)  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  precipită compusul insolubil  $\text{Na}_2\text{Co}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [165].

### C. Combinații complexe ale anionului tripolifosfat

#### a. Acidul tripolifosforic

Acidul tripolifosforic,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , este al treilea termen al seriei acizilor fosforici liniar condensati. Molecula lui constă din trei tetraedre  $\text{PO}_4$ , doi atomi de oxigen fiind comuni la câte două tetraedre învecinate (figura 5).

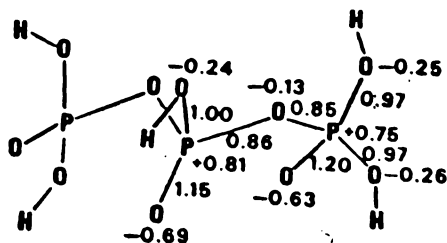


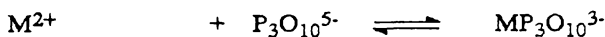
Figura 5 - Proiecția structurii tridimensionale pentru  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  [90]

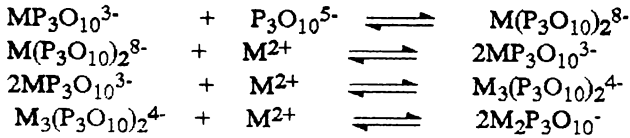
Legătura  $\pi$  - formată prin suprapunerea orbitalelor  $3d$  ai fosforului și  $2p$  ai oxigenului - este localizată pe o singură legătură  $\text{P} - \text{O}$  din fiecare tetraedru (la atomul liber de oxigen), fapt ce conferă instabilitate structurii [86]. Se poate explica ușurința cu care molecula de  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  pierde  $3\text{H}^+$  (câte unul de fiecare tetraedru), întrucât în cazul ionului  $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ , legătura  $\pi$  se localizează acum pe două legături  $\text{P} - \text{O}$ , asigurând astfel stabilitate structurii [86]. Pentru fiecare tetraedru  $\text{PO}_4$  există deci câte un hidrogen puternic acid, pentru care  $K \approx 10^{-2}$ , iar pentru tetraedrele terminale există și un hidrogen slab acid, pentru care  $K \approx 10^{-8}$  [105].

Constantele de ionizare pentru acidul tripolifosforic sunt prezentate în tabelul 10. Reiese din tabel că există pentru fiecare moleculă 3 H acizi și 2 H bazici.

Din distribuția speciilor pentru acidul tripolifosforic, calculate pe baza constantelor de disoluție acidă din [119] (figura 6), se observă că anionul  $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$  este dominant la  $\text{pH} = 4 - 6$ , iar anionul  $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$  este dominant la  $\text{pH} = 7 - 8$ .

Teoretic între un cation metalic bivalent și anionul tripolifosfat se pot forma complecși 1 : 1; 1 : 2; 3 : 2 și 2 : 1 [86]:





Tabelul 10 - Constantele de disociere acidă pentru acidul tripolifosforic

Nr. crt.	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	pK <sub>3</sub>	pK <sub>4</sub>	pK <sub>5</sub>	Tăria ionică (Temp.)	Literatura
1.		1,1	2,3	6,26	8,90	0	[189]
		1,1	2,11	5,83	8,81	1	
2.			2,3	6,50	9,24	0	[87]
3.				5,83	8,81	1	[190]
4.	2	2	2,3	6,26	8,90	0	[100]
5.	0,5	1,15	2,04	5,69	8,56	1	[101]
6.				5,43	8,06	0,1 (25°C)	[191]
7.	0,51	1,2	2,3	6,5	9,2	0	[105]
8.				5,50	7,93	0,1 (15°C)	[109]
9.		0,89	4,09	6,98	9,93	0 (25°C)	[110]
10.				5,55	8,10	0,1 (25°C)	[192]
11.	0,5	1,27	2,44	6,51	9,44	0 (25°C)	[121]
	0,3	0,9	1,54	5,02	7,84	0,25 NaCl	
	0,3	0,92	1,64	5,17	8,06	0,25 KCl	
	0,29	0,93	1,88	5,76	8,77	0,25 (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> NCl	

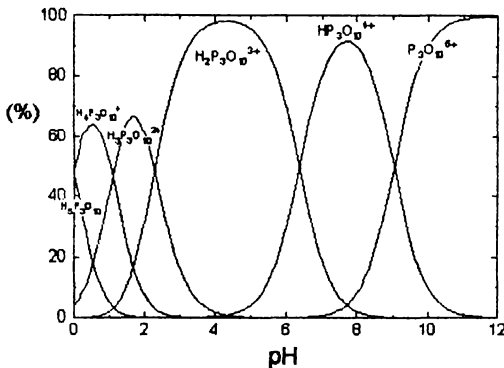
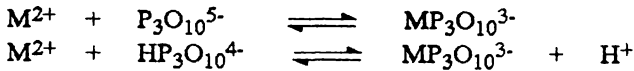
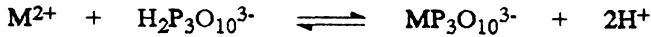


Figura 6 - Distribuția speciilor acidului tripolifosforic

O soluție de Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> are pH > 9, deci în soluție se află anionii P<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>5-</sup> și HP<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>4-</sup> care participă la formarea complexilor. La pH > 9 se pot forma și complexi 1 : 1 la formarea lor concură reacțiile [193]:

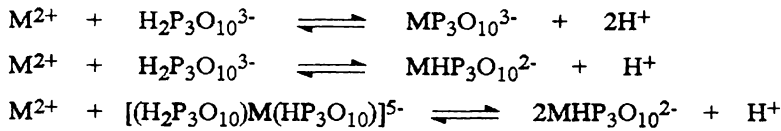


iar la  $pH < 9$ :

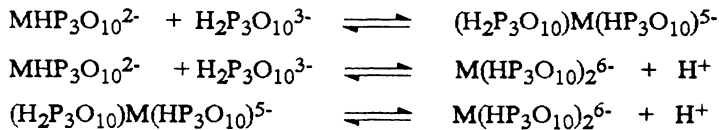


Întrucât în soluția apoasă sau slab bazică a  $Na_5P_3O_{10}$  există întotdeauna anionul  $H_2P_3O_{10}^{3-}$ , echilibrele sunt mai complicate având loc formarea unor complecși protonați și eliberare de protoni, deci echilibrele sunt influențate de  $pH$  [86, 193].

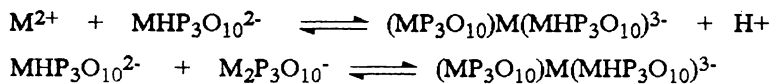
Complecșii 1 : 1 se pot forma prin echilibrele:



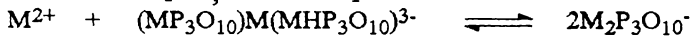
Formarea complecșilor 1 : 2 se poate descrie cu reacțiile:



Complecșii 3 : 2 se pot forma cu echilibrele:



Formarea complecșilor 2 : 1 se poate descrie cu echilibrul:



În complecșii protonați tripolifosfatul este bidentat, iar în complecșii neprotonați ligandul este tridentat [191].

Studiile RMN efectuate au permis să se sugereze [193] pentru ionul tripolifosfat modelul liniar prezentat în figura 7.

Pe baza acestui model s-a calculat energia potențială cu relația simplificată:

$$E = \frac{1}{2} q \sum \frac{Q_i}{4\pi\epsilon d_i}$$

unde:  $E$  - energia potențială a sarcinii  $q$  aflată la distanța  $d_i$  în câmpul de forțe electrostatice creat de sarcinile punctiforme  $Q_i$  ;  
 $\epsilon$  - permitivitatea electrică a mediului

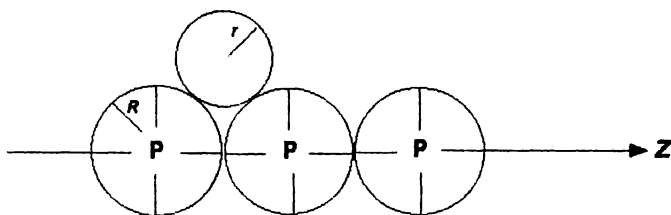


Figura 7 - Modelul liniar al ionului tripolifosfat

(Sferele de rază  $R$  reprezintă tetraedrele  $PO_4$  iar sferile de rază  $r$  cationul metallic)

Acest model prevede existența unor locuri specifice de legare a cationilor la tripolifosfat prin forțe electrostatice, dacă ionii metalici hidratați pierd suficientă apă de hidratare pentru a permite o apropiere strânsă între anioni și cationi în locul în care  $\epsilon \ll \epsilon_{ap\grave{a}}$ . Acest loc este în imediata vecinătate a moleculelor polielectroliților.

Modelul prevede calitativ apropierea cationilor mici, nesolvatați, suficient de mult pentru ca legătura să fie electrostatică, pe când cationii cu rază mai mare, sau cei ce au încă o sferă de apă de hidratare, nu se pot apropia suficient de mult pentru a putea spune că legătura este electrostatică.

În cazul tripolifosfatului, atomul de fosfor din mijloc este mai puternic afectat decât atomul de fosfor terminal. Statistic este cea mai probabilă ocuparea de către un cation a unor locuri specifice de legătură între  $P_{terminal}$  și  $P_{mijlociu}$ . Echivalența atomilor de fosfor terminali a fost pusă în evidență prin studii RMN efectuate asupra complexelor piro- și tripolifosfați cu metale tranziționale [146].

#### b. Combinații complexe ale zincului

Datele de literatură arată că în general în sistemul  $Zn^{2+} - P_3O_{10}^{5-} - H_2O$  se formează complexul 1 : 1  $ZnP_3O_{10}^{3-}$ . De la  $pH < 4,5$  se formează complexul 1 : 1 monoprotonat  $ZnHP_3O_{10}^{2-}$  [195]. Din sistem se separă compuși insolubili cu raport molar de combinare  $Zn : L = 5 : 2; 2 : 1$  și  $3 : 2$ .

În tabelul 11 sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai zincului cu anionul tripolifosfat, conform datelor de literatură.

În cursul dizolvării tripolifosfaților insolubili în exces de ligand, s-a semnalat posibilitatea formării atât a complexului 1 : 1  $ZnP_3O_{10}^{3-}$  cât și a complexului 1 : 2  $Zn(P_3O_{10})_2^{5-}$  [197, 198].

Compusul insolubil cu raport molar de combinare  $Zn : L = 5 : 2$   $Zn_5(P_3O_{10})_2 \cdot 16H_2O$  s-a separat atât din soluție de tripolifosfat de potasiu, cât și de amoniu, la raport  $n = Zn/L = 9$  [197, 198]. Când valoarea raportului scade, se

separă  $\text{NH}_4\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  la  $n = 2$  [197, 199] și  $\text{KZn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  la  $n = 1,5 - 3$  [198]. Din soluții concentrate s-a separat la  $n = 0,7$  și compusul insolubil  $3 : 2$   $(\text{NH}_4)_4\text{Zn}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [197].

Tabelul 11 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale zincului cu ionul tripolifosfat

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (Temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^-$	2,15	1,5		Potent.	[195]
2.	$\text{Zn}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{4-}$	2,17	1,5		Potent.	[195]
3.	$\text{ZnP}_3\text{O}_{10}^{3-}$	9,7	(25°C)	8	Potent.	[123]
		7,23	1,5		Potent.	[195]
		7,30	0,1(25°C)		Potent.	[191]
		8,35	0,1(20°C)		Potent.	[196]
		7,43	0,1(2°C)		Potent.	[192]
		6,83	0,1(25°C)		Potent.	[192]
		7,40	0,1(35°C)		Potent.	[192]
		8,90	(30°C)		Amperom.	[126]
				Solubilit.	[197]	
				Solubilit.	[198]	
4.	$\text{ZnHP}_3\text{O}_{10}^{2-}$	4,36	0,1(25°C)		Potent.	[191]
		5,13	0,1(20°C)		Potent.	[196]
		4,05	0,1(2°C)		Potent.	[192]
		3,75	0,1(25°C)		Potent.	[192]
		4,14	0,1(35°C)		Potent.	[192]
5.	$\text{Zn}(\text{OH})\text{P}_3\text{O}_{10}^{4-}$	3,3	(25°C)	alcalin	Potent.	[123]
6.	$\text{Zn}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{8-}$	4,13	1,5(25°C)	alcalin	Potent.	[195]

### c. Combinații complexe ale manganului

În sistemul  $\text{Mn}^{2+} - \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} - \text{H}_2\text{O}$  se formează complexul  $1 : 1$   $\text{MnP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ , care la pH acid este protonat cu unul sau doi protoni. Anionul tripolifostat acționează ca ligand bi- sau tridentat, spectrele  $^{31}\text{P}$  RMN arătând că există un echilibru între speciile bidentate (60%) și tridentate (40%) [146].

În tabelul 12 sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai manganului cu anionul tripolifosfat, conform datelor de literatură.

Din sistem se separă compuși insolubili cu raport molar de combinare  $\text{Mn} : \text{L} = 2 : 1$   $\text{NH}_4\text{Mn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  la raport molar  $n = \text{Mn}/\text{L} = 1,9 - 2,5$  [198]



sau  $\text{NaMn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [148]. La raport  $n > 0,65$  se separă  $\text{NH}_4\text{Mn}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [150].

Tabelul 12 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale manganului cu ionul tripolifosfat

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (Temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$\text{MnP}_3\text{O}_{10}^{3-}$	7,09	0,1(25°C)	7 - 8	Potent.	[148]
		8,04	0,1(20°C)		Potent.	[191]
		7,12	(2°C)		Potent.	[196]
		6,20	(25°C)		Potent.	[192]
		7,11	(35°C)		Potent.	[192]
					Pol.	[150]
				7 - 8	Potent.	[200]
				7 - 10	RMN	[146]
		7,80	1 (25°C)	Potent.	[201]	
2.	$\text{MnHP}_3\text{O}_{10}^{2-}$	4,62	0,1(25°C)	6,6	Potent.	[191]
		5,08	0,1(20°C)		Potent.	[196]
		3,90	(2°C)		Potent.	[192]
		4,30	(25°C)		Potent.	[192]
		4,51	(35°C)		Potent.	[192]
		5,25	2 (20°C)		Metal ind.	[202]
		5,09	1 (25°C)		Potent.	[201]
3.	$\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^-$	2,5	1 (25°C)		Potent.	[201]

#### d. Combinații complexe ale cuprului

Si în sistemul  $\text{Cu}^{2+} - \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} - \text{H}_2\text{O}$ , la fel ca în sistemul cu anionul pirofosfat, se formează complecși cu raporturi molare de combinare  $\text{Cu} : \text{L}$  diverse 2 : 1; 3 : 2; 1 : 1 și 1 : 2. La pH acid acid complecșii 1 : 1 și 1 : 2 sunt protonați, iar la pH alcalin are loc hidroliza lor.

În acești complecși anionul tripolifosfat acționează ca ligand bi- și tridentat, spectrele RMN  $^{31}\text{P}$  arătând existența unui echilibru între aceste specii, în 80% din ele fiind bidentat [146].

Complexul 1 : 1 este un complex de sferă interioară [203, 204], în schimb complexul 1 : 2 este un complex de sferă exterioară [203] întrucât  $\text{Cu}^{2+}$  este tetradentat atât în raport cu anionul pirofosfat cât și cu anionul tripolifosfat [134]. Complecșii 1 : 1 și 1 : 2 se obțin și în cursul dizolvării tripolifosfaților insolubili în exces de reactiv [203].

În tabelul 13 sunt prezentate constantele de formare, pH- ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai cuprului cu anionul tripolifosfat, conform datelor de literatură.

Tabelul 13 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale cuprului cu ionul tripolifosfat

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (Temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$\text{Cu}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})^-$	3,03		8	potenț.	[195]
2.	$\text{Cu}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{4-}$	3,05		8	potenț.	[195]
3.	$\text{Cu}(\text{P}_3\text{O}_{10})^{3-}$	8,73		7 - 8	potenț.	[148]
		8,10	(2°C)		potenț.	[191]
		8,20	(25°C)		potenț.	[192]
		8,85	(35°C)		potenț.	[192]
		7,04		8	potenț.	[195]
		9,3	0,1(20°C)		potenț.	[196]
				6	spectr.	[205]
		9,93	(30°C)	8	amperom.	[126]
		< 8	RMN	[146]		
		6,9 - 8,4	cromatogr.	[206]		
4.	$\text{CuH}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})^-$	0,4		5	iodometric	[207]
		0,8		4	spectr.	[208]
				acid	potenț.	[203]
5.	$\text{CuH}(\text{P}_3\text{O}_{10})^{2-}$	6,06		6	iodometric	[207]
		4,34			potenț.	[191]
		5,6	0,1(20°C)		potenț.	[196]
		5,03	(2°C)		potenț.	[192]
		5,20	(25°C)		potenț.	[192]
		5,31	(35°C)		potenț.	[192]
				acid	potenț.	[203]
		6,3		7	spectr.	[208]
		< 2,5	potenț.	[195]		
6.	$\text{Cu}(\text{OH})(\text{P}_3\text{O}_{10})^{4-}$	5,48		9	spectr.	[208]
7.	$\text{Cu}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{8-}$	4,13		8	potenț.	[195]
		0,67		7	spectr.	[208]
				6,9 - 8,4	cromatogr.	[206]
8.	$\text{CuH}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{6-}$	8,3		6	spectr.	[208]
9.	$\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{10-}$	1,91		8	spectr.	[208]
		2,22		9	spectr.	[208]

Compușii insolubili care se separă din sistem sunt în raportul molar de combinare 5 : 2 și 2 : 1.  $\text{Cu}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  s-a separat la pH = 3,5 - 4,5 din sistemul ce conține tripolifosfat de amoniu. În schimb tot la pH acid (3 - 4) în prezența tripolifosfatului de potasiu precipită  $\text{KCu}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Din soluțiile mai concentrate separarea are loc la pH mai mic decât din soluțiile mai diluate [203].

### e. Combinații complexe ale fierului

În sistemul  $\text{Fe}^{3+} - \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} - \text{H}_2\text{O}$  se formează complecși cu raport molar de combinare 1 : 1 și 1 : 2. Complecșii sunt incolori, o eventuală colorație galbenă indicând formarea în sistem a oxizilor de fier polimerici [146]. Despre complecșii  $\text{Fe}^{2+}$  există puține date. Complecșii ionului  $\text{Fe}^{2+}$  cu anionul tripolifosfat sunt instabili față de aer, având loc ușor oxidarea la  $\text{Fe}^{3+}$  [193]. Viteza de oxidare este semnificativ mărită în prezența unor liganzi și este explicată prin labilizarea unuia sau mai multor locuri de coordinare de la atomul central de fier [171 - 173].

Spectrofotometric s-a dovedit stabilitatea complexului 1 : 1 la  $\text{pH} = 2 - 5,5$  [205, 209] în acest domeniu de  $\text{pH}$  complexul putând exista în formă protonată  $\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{\circ}$  sau  $\text{FeH}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^+$  [210, 211].

Complexul 1 : 2 este stabil la  $\text{pH} = 6,0 - 9,5$  [205, 209], iar la  $\text{pH} = 4,5 - 6,0$  complexul este protonat  $\text{FeH}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{5-}$  [211].

Anionul tripolifosfat acționează ca ligand tridentat. Complecșii  $\text{Fe}^{3+}$  nu sunt stabili la  $\text{pH} > 8$ , în mediu bazic hidrolizând ușor. Studii RMN au arătat că este posibilă existența unor complecși polinucleari în care anionul tripolifosfat să coordoneze ca ligand tridentat, posibil și tetradentat [146].

În tabelul 14 sunt prezentate constantele de formare,  $\text{pH}$ -ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai fierului cu anionul tripolifosfat, conform datelor de literatură.

Tabelul 14 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale fierului cu ionul tripolifosfat

Nr. crt.	Ionul complex	pK	$\mu$ , (Temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{2-}$	22,9		2,0 - 5,5 4 - 5	potenț. spectr. solubilit.	[193] [205] [209]
2.	$\text{FeH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{\circ}$	5,10 7,15 5,03 7,03	0,1(20°C) 0 (20°C) 0,1(20°C) 0 (20°C)	2,3 - 4,0 2,3 - 4,0 1,8 - 4,5 1,8 - 4,5	spectr. spectr. spectr. spectr.	[210] [210] [211] [211]
3.	$\text{FeH}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^+$	5,04 6,37	0,1(20°C) 0 (20°C)	0,8 - 2,3 0,8 - 2,3	spectr. spectr.	[210] [210]
4.	$\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{7-}$			6,3 - 9,5 6 - 7	spectr. solubilit.	[205] [209]
5.	$\text{FeH}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{5-}$	18,85 20,63	0,1(20°C) 0 (20°C)	4,5 - 6,5 4,5 - 6,5	spectr. spectr.	[211] [211]

Prođuşii insolubili care se separă din sistem sunt în raportul molar de combinare 5 : 3; 4 : 3 şi 1 : 2.

$\text{Fe}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 20$  [212];  $x = 22$  [209]), precipită la  $\text{pH} = 2,5 - 3,0$  la un raport molar de combinare  $n = \text{Fe}/\text{L} = 1,66$ .

Din sistemul ce conţine tripolifosfat de amoniu, la raportul molar de combinare  $n = 0,5$  se separă  $(\text{NH}_4)_7\text{Fe}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [212 - 214], iar la  $n = 1,22$  precipită  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}_4(\text{P}_3\text{O}_{10})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 13$  [212];  $x = 16$  [214]).

#### f. Combinaţii complexe ale cobaltului

În sistemul  $\text{Co}^{2+} - \text{P}_3\text{O}_{10}^{5-} - \text{H}_2\text{O}$  în general se formează complecşi cu raport molar de combinare 1 : 1. Spectrele  $^{31}\text{P}$  RMN arată că până la  $\text{pH} = 8$  complexarea nu este completă, iar deprotonarea complecşilor nu este totală [146]. În complexul 1 : 1, anionul tripolifosfat funcţionează ca ligand tridentat [146], dar la  $\text{pH} < 6 - 8$  [146, 195, 215] când în soluţie există complexul 1 : 1 protonat, ligandul este bidentat, atomul de hidrogen fiind legat la atomul de oxigen al unui tetraedru  $\text{PO}_4$  terminal [191].

La dizolvarea tripolifosfaţilor insolubili în exces de tripolifosfat se formează complecşi 1 : 1 şi/sau 1 : 2, în general protonaţi [215].

În tabelul 15 sunt prezentate constantele de formare,  $\text{pH}$ -ul şi condiţiile de formare pentru diferiţi complecşi ai cobaltului cu anionul tripolifosfat, conform datelor de literatură.

Tabelul 15 - Constante de formare pentru combinaţiile complexe ale cobaltului cu ionul tripolifosfat

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ (Temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$\text{Co}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{4-}$		(25°C)		heterom.	[148]
2.	$\text{Co}(\text{P}_3\text{O}_{10})^{3-}$	7	(25°C)	> 7	potenţ. amperom.	[148] [216]
		8,13	0,1(25°C)		potenţ.	[183]
		6,98	0,1(25°C)		potenţ.	[191]
		7,95	0,1(20°C)		potenţ.	[196]
		7,01	0,1(2°C)		potenţ.	[192]
		6,95	0,1(25°C)		potenţ.	[192]
		7,27	0,1(35°C)		potenţ.	[192]
3.	$\text{CoH}(\text{P}_3\text{O}_{10})^{2-}$	5,8	0,1(20°C)		potenţ.	[196]
		5,16	0,1(25°C)		potenţ.	[183]
		3,81	0,1(25°C)		potenţ.	[191]
		4,10	0,1(2°C)		potenţ.	[192]
		4,05	0,1(25°C)		potenţ.	[192]
		4,21	0,1(35°C)		potenţ.	[192]
				6	potenţ.	[215]
				< 8	RMN	[146]
				< 7,5	cinetic	[195]
4.	$\text{CoH}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{5-}$			6 - 7	potenţ.	[215]
5.	$\text{CoH}_2(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{6-}$			6 - 7	potenţ.	[215]

Din sistem se separă compuși insolubili cu raport molar de combinare  $\text{Co} : \text{L} = 5 : 2; 2 : 1$  și  $1 : 1$ .

La raport de combinare  $\text{Co} : \text{L} = 5 : 2$  și  $\text{pH} = 5,5$  se separă  $\text{Co}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [148]. Pentru raport  $\text{Co} : \text{L} > 2,5$  precipită din soluție de tripolifosfat de amoniu  $\text{NH}_4\text{Co}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [215], iar din soluții de tripolifosfat de potasiu  $\text{KCo}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [217]. Din soluție de tripolifosfat de sodiu se separă  $\text{Na}_3\text{CoP}_3\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [216].

\_\_\_\_\_ . \_\_\_\_\_

Complecșii microelementelor cu anionul tripolifosfat sunt mai stabili decât complecșii cu anionul pirofosfat, deoarece spre deosebire de anionul pirofosfat care funcționează în complecși ca ligand bidentat, anionul tripolifosfat coordinează ca ligand tridentat.

Cu creșterea pH-ului în sistem se formează complecși cu raport molar de combinare  $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$  și  $1 : 2$ , iar la pH acid acești complecși sunt protonați.

În general, valorile constantelor de formare a complecșilor urmează seria Irving - Williams:  $\text{p}K_{\text{Mn}} < \text{p}K_{\text{Fe(II)}} < \text{p}K_{\text{Co}} < \text{p}K_{\text{Cu}} > \text{p}K_{\text{Zn}}$ .

Electronegativitatea  $\text{Mn}(1,55) < \text{Fe(II)}(1,83) < \text{Co}(1,88) < \text{Cu}(1,90) > \text{Zn}(1,65)$  și al doilea potențial de ionizare  $\text{Mn}(15,64) < \text{Fe(II)}(16,18) < \text{Co}(17,06) < \text{Cu}(20,29) > \text{Zn}(17,96)$  al microelementelor (care urmează și ele seria Irving - Williams) corelate cu valorile constantelor de formare ale complecșilor, corespunde stabilizării câmpului ligandului concomitent cu creșterea caracterului homopolar al legăturilor metal - ligand.

Complecșii  $\text{Fe}^{2+}$  sunt instabili față de aer, agenții oxidanți producând oxidarea lui la  $\text{Fe}^{3+}$ , deoarece în prezența unor liganzi se labilizează unul sau mai multe locuri de coordinare de la atomul central de fier.

Prođușii insolubili care se separă din sistemele cu amon pirofosfat sau tripolifosfat sunt solubili în exces de ligand.

În general la raport molar de combinare  $\text{L} : \text{M} > 2$ , din sistem nu se separă fază solidă.

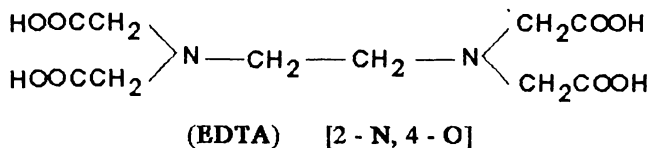
## 2. Combinații complexe cu EDTA

### a. Acidul etilendiaminotetraacetic

Acizii aminopolicarboxilici sunt printre cei mai importanți agenți de chelatare, cu aplicabilitate atât în industrie (separarea ionilor metalici, dedurizarea apei, limpezirea unor soluții, ...) cât și în laboratoarele de analiză la dozarea complexometrică a cationilor. Întrucât anionii aminopolicarboxilici formează complecși foarte stabili în soluție, ei și-au găsit utilizare și în industria îngrășămintelor lichide pentru complexarea majorității microelementelor.

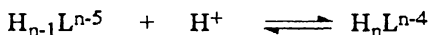
Acești acizi conțin în molecula lor aminoacizi la a căror atomi de azot sunt legate grupe metilcarboxilice și având două tipuri de atomi donori: azot și oxigen [218].

Cel mai important acid aminopolicarboxilic este acidul etilendiamino - N,N,N',N' - tetraacetic (EDTA).



Acidul EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ) este un acid tetrabazic, valorile constantelor de disociere acidă fiind prezentate în tabelul 16. Primii doi protoni disociază ușor (constante de disociere mari și valori apropiate), ceilalți doi protoni disociind la  $\text{pH} \approx 6$  și respectiv  $\text{pH} \approx 10$ , al patrulea proton având tendința de a migra spre atomii de azot, explicându-se astfel valoarea mare pentru  $\text{pK}_4$  [230]. În mediu acid, acidul EDTA este protonat, formându-se complecși protonați [223, 224, 226].

Disocierea acidă și protonarea acidului EDTA este descrisă prin echilibrele:



unde:  $n = 1 - 4$  pentru disociere acidă ( $\text{pK}_1 - 4$ );

$n = 5, 6$  pentru protonare ( $\text{pK}_{\text{H1}}$  și  $\text{pK}_{\text{H2}}$ )

Distribuția speciilor ionice, în funcție de pH, calculată pe baza constantelor de disociere din [223] (figura 8) arată că la  $\text{pH} > 11$  specia dominantă este  $\text{Y}^{4-}$ , la  $\text{pH} = 8 - 9$   $\text{HY}^{3-}$ , la  $\text{pH} = 4,0 - 5,5$   $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , iar de la  $\text{pH} < 3$  premină speciile  $\text{H}_3\text{Y}^-$ ,  $\text{H}_4\text{Y}$ ,  $\text{H}_5\text{Y}^+$  și  $\text{H}_6\text{Y}^{2+}$ . Spectrele Raman au confirmat această distribuție [231]. Spectrele  $^{13}\text{C}$  RMN indică faptul că EDTA este un "zwitterion" (ion ce posedă și sarcini pozitive și sarcini negative) [232].

Existența în molecula EDTA a doi atomi donori (N și O) conferă acidului EDTA capacitate mare de formare de complecși cu ioni metalici. Tipul de complecși obținuți, natura legăturii metal - ligand, modul de legare al ligandului, depind de mai mulți factori, cum sunt:

- numărul de atomi donori ai acidului aminopolicarboxilic;

- raportul metal : ligand existent în soluție;
- natura ionului metalic (grupa din care provine, sarcina electrică, raza ionică ... );
- pH - ul soluției.

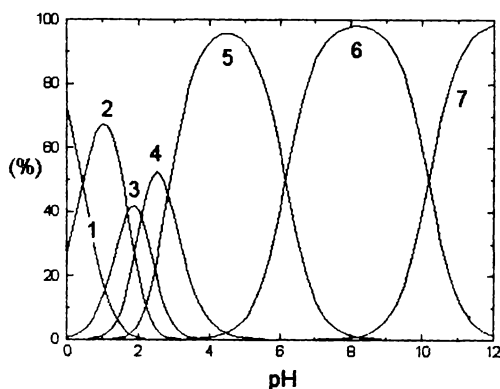
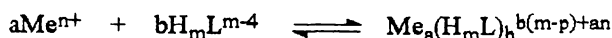


Figura 8 - Distribuția speciilor ionice ale acidului EDTA, în funcție de pH  
(1 -  $H_6Y^{2+}$ ; 2 -  $H_5Y^+$ ; 3 -  $H_4Y$ ; 4 -  $H_3Y^-$ ; 5 -  $H_2Y^{2-}$ ; 6 -  $HY^{3-}$ ; 7 -  $Y^{4-}$ ).

Tabelul 16 - Constantele de disociere acidă pentru acidul etilendiamino-tetraacetic

Nr. crt.	$pK_{H2}$	$pK_{H1}$	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$	$pK_4$	$\mu$ , temp.(°C)	Litera- tura
1.					6,23	10,21	0,15-0,2	[219]
2.			1,99	2,67	6,22	9,60	0,1(NaCl)	[220]
3.			2,0	2,7	6,2	10,3		[221]
4.			2,0	2,8	6,27	11,08	(25°C)	[103]
5.			2,0	2,67	6,16	10,27	0,1	[106]
6.			2,21	3,11	6,94	11,25	0	[222]
7.			1,99	2,67	6,27	10,95		[113]
8.	0,43	1,7	2,13	2,51	7,00	9,04	3	[223]
9.	1,16	1,67	2,24	2,64	6,36	8,63	1	[224]
10.			2,35	2,63			0,1(25°C)	[225]
11.	0,1	1,45	1,95	2,50			1(21°C)	[226]
12.					6,16	10,41	0,03	
					6,00	10,20	0,1	
					5,95	10,09	0,3	
					6,04	10,11	1	[227]
13.			1,96	2,68	6,19	10,39		[228]
14.			1,99	2,67	6,16	10,26		[120]
15.					6,17	10,25		[229]

În general, formarea unui complex în soluție este dată de echilibrul:



unde:  $a > 0$ ;  $b > 0$ ;

$n \in \mathbb{N}^*$ ;

$m \leq 4$ .

Cu metalele tranzitionale, acidul EDTA formează complecși foarte stabili  $\text{MeY}^{2-}$ , care la pH acid sunt protonați  $\text{MeHY}^-$ , iar la pH alcalin are loc hidroliza obținându-se  $\text{Me}(\text{OH})_i\text{Y}^{(2+i)-}$  ( $i = 2$  pentru Fe;  $i = 1$  pentru restul microelementelor) [233, 234].

Complecșii formați cu liganzi multidentati de tipul acidului EDTA, implică crearea unor inele chelatrice cu coordinare multiplă, ce încorporează un ion metalic. Mărimea optimă este un inel chelatic de 6 membri (datorați acidului EDTA), inelul fiind închis de ionul metalic, legat ionic la oxigenul grupei carboxil și covalent la azot [235]. Densitatea de electroni la atomii de azot ai chelaților EDTA este micșorată față de acidul EDTA, ca rezultat al legăturii N—metal [236].

Prin chelatizare, raza hidrodinamică a complecșilor  $\text{MeY}^{2-}$  crește cu 0,07 nm față de a ionilor metalici, confirmând structura spațială a complecșilor [237]. În sfera de coordinare a metalului pot fi încorporate una sau mai multe molecule de apă [235].

În soluție, complecșii  $\text{MeY}^{2-}$  pot fi distruși de ozon, dar viteza de degradare este foarte mică pentru  $\text{pK}_{\text{complex}} > 5$ , ea scăzând cu creșterea valorii  $\text{pK}$  [238]. Radiațiile ultraviolete măresc viteza de degradare a EDTA în prezența apei oxigenate [239].

#### b. Combinații complexe ale zincului

În general în soluție, ionii de zinc formează cu acidul EDTA complecși 1 : 1 în care  $\text{Zn}^{2+}$  este hexacoordinat [231], stabili la pH = 2 - 8. La pH < 2 se formează complexul mono - sau poliprotonat [240, 241], iar la pH > 8 hidroxocomplexul  $\text{Zn}(\text{OH})\text{EDTA}^{3-}$  [240].

Spectrele Raman pentru complexul 1 : 1 nu se modifică în domeniul de pH 4 - 11, deci legătura dintre  $\text{Zn}^{2+}$  și oxigen este puternic ionică, toate grupele carboxil fiind legate la ionul metalic, iar legătura Zn — N are un caracter puternic covalent [240].

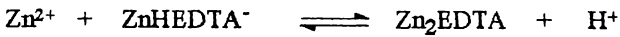
Spectrele IR confirmă protonarea la pH acid, protonul fiind legat la grupa carboxil. Ionul  $\text{Zn}^{2+}$  formează legături covalente tari cu azotul din EDTA [242], legătură confirmată și prin micșorarea densității electronilor la atomii de azot [236].

Chelații sunt foarte stabili și nu au tendința de reacție cu bazele înaintea neutralizării ionilor  $\text{H}^+$  deplasați de  $\text{Zn}^{2+}$  de la grupele amino și carboxil [243]. La pH = 4,5 complecșii nu sunt fotodegradabili fiind stabili la un spectru larg de



radiații [244], dar pot forma cu amoniacul complecși cu liganzi micști de tipul  $Zn_2(NH_3)_nEDTA$  [245].

Din oxid sau carbonat bazic de zinc cu acidul EDTA s-a obținut  $Zn_2EDTA \cdot 6H_2O$  cu solubilitate redusă [246]. La  $pH = 2,5$  poate avea loc reacția:



Datorită eliberării protonilor  $pH$ -ul scade la 2,1. Interacțiunea a fost confirmată și de spectrele RMN [247]. În soluție apoasă pentru  $Zn_2EDTA$ , EDTA (hexadentat) formează un aranjament hexacoordinat distorsionat (prin 2 atomi N și 4 atomi O) în jurul unui ion de  $Zn^{2+}$  și formează punți cu al doilea  $Zn^{2+}$  prin intermediul a două grupe carboxil. Hexacoordinarea celui de-al doilea  $Zn^{2+}$  se realizează prin 4 molecule de apă [235, 248].

În tabelul 17 sunt prezentate constantele de formare,  $pH$ -ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai zincului cu EDTA, conform datelor de literatură.

Tabelul 17 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale zincului cu EDTA

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (Temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$Zn_2EDTA$	0,27 - 1,54 1,2	0,1 (25°C) 1,5 (25°C)		solubilit. spectr.	[249] [246]
2.	$ZnHEDTA^-$	9,0 9,0 9,65 9,60 8,19	0,1 (20°C) 0 (25°C) 1 (25°C)	< 2 < 2	potenț. potenț. spectr. potenț. potenț.	[242] [250] [251] [240] [240]
3.	$ZnEDTA^{2-}$	16,58 16,15 15,3 16,26 16,4 16,5 16,2 15,94 16,36 16,5 16,5 16,5 18,04 16,08 15,74 15,67 16,44	0,1 (20°C) 0,1 (20°C) 0,1 (20°C) 0,1 (20°C) 0,1 (25°C) 0,1 (20°C) 0,2 (25°C) 0,1 0,1 (25°C) 0,1 0 (25°C) 0,2 (25°C) 0,5 (25°C) 1 (25°C) 1,5 (25°C)	2 - 8 2 - 8 2 - 8 2 - 8	potenț. potenț. spectr. potenț. electroch. potenț. potenț. polarog. spectr. potenț. spectr. potenț. potenț. potenț. potenț. spectr.	[252] [253] [254] [255] [256] [243] [250] [257] [251] [233] [236] [240] [240] [240] [240] [258]
4.	$Zn(OH)EDTA^{3-}$	2,1 3,11 1,88	0,2 (20°C) 0,1 (25°C) 1,5 (25°C)		potenț. potenț. spectr.	[219] [233] [259]

### b. Combinații complexe ale manganului

În soluție  $Mn^{2+}$  formează complecși 1 : 1 cu acidul EDTA, care la  $pH < 4$  [260] sunt protonați la grupa carboxil [262]. Densitatea electronilor este redusă la  $Mn^{2+}$ , apărând astfel condițiile necesare prevenirii hidrolizei chiar când sunt prezente poziții aqua libere în sfera de coordinare a  $Mn^{2+}$  [243]. Totuși la  $pH > 10$  are loc formarea hidroxocomplexului  $Mn(OH)EDTA^{3-}$  [233].

În general, în soluție  $Mn^{2+}$  este hexacoordinat, deși spectrele  $^{17}O$  RMN au propus un ion  $Mn^{2+}$  heptacoordinat, în sfera lui de coordinare intrând și o moleculă de apă [261]. Studii RMN ulterioare consideră că spinul înalt al ionului  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ) permite expansiunea sferei de coordinare, fiind posibilă prezența grupei acetat necoordinate și înlocuirea ei cu apă. Ca atare ionul  $Mn^{2+}$  nu prezintă la formarea complecșilor fenomenul de stabilizare a câmpului cristalin, astfel că ionii sunt capabili de a adopta geometrii de coordinare variabile [171]. Ionul  $Mn^{2+}$  fiind hexacoordinat, anionul complex se formulează ca  $MnEDTA(H_2O)^{2-}$  [262] ligandul fiind pentadentat [171], cu toate că din spectrul Raman nu se poate dovedi coordonarea unei molecule de apă la  $Mn^{2+}$  [231].

Molecula complexului  $MnEDTA^{2-}$  este paramagnetică, paramagnetismul fiind o caracteristică a complecșilor  $3d$  [263]. La  $pH = 4,5$  chelatul este fotodegradabil, EDTA suferind degradarea până la  $CO_2$  și  $CH_2O$  [244].

În tabelul 18 sunt prezentate constantele de formare,  $pH$ -ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai manganului cu EDTA, conform datelor de literatură.

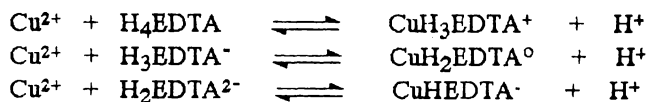
Tabelul 18 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale manganului cu EDTA

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (Temp.)	Metoda de studiu	Literatura
1.	$Mn_2EDTA$	0,79	0,1 (20°C)	spectr.	[246]
2.	$MnHEDTA^-$	6,9	0,1 (20°C)	potent.	[250]
3.	$MnEDTA^{2-}$	13,47	0,1 (20°C)	potent.	[253]
		13,58	0,1 (20°C)	potent.	[255]
		13,8	0,1 (25°C)	electrochim.	[256]
		14,0		potent.	[243]
		12,88		potent.	[264]
		14,04	0,1 (20°C)	potent.	[250]
		13,64	0,2 (25°C)	polarogr.	[257]
		14,0	0,1 (25°C)	potent.	[233]
		13,8	0,1 (20°C)	potent.	[120]
	13,81	1,5 (25°C)	spectr.	[258]	
4.	$Mn(OH)EDTA^{3-}$	2,96	1,5 (25°C)	potent.	[233]

### c. Combinații complexe ale cuprului

În tabelul 19 sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai cuprului cu EDTA, conform datelor de literatură.

În general, în soluție ionul  $\text{Cu}^{2+}$  cu acidul EDTA formează complecși 1 : 1  $\text{CuEDTA}^{2-}$ . La  $\text{pH} < 3,5$  se formează complecși mono- și poliprotonați [241, 265-267] conform echilibrelor [268]:



La  $\text{pH} > 8$  se formează hidroxocomplexul  $\text{Cu}(\text{OH})\text{EDTA}^{3-}$  [231, 265, 269]. La  $\text{pH} > 13$  complexul este convertit la  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  [270]. În mediu amoniacal se formează  $\text{CuEDTA}(\text{NH}_3)_2^{2-}$  [271, 272] sau  $(\text{CuNH}_3)_2\text{EDTA}$  [273]. Complexul 1 : 1 nu suferă fotodegradare la  $\text{pH} = 4,5$  [244].

Din spectrul Raman reiese că la pH acid complexul  $\text{CuEDTA}^{2-}$  este protonat, protonarea având loc la gruparea carboxil. Cu creșterea pH-ului, protonul de la grupa carboxil liberă este eliminat, grupa carboxil coordinând electrostatic la metal [231]. Deci în complexul protonat, EDTA este pentadentat iar în complexul neprotonat hexadentat. Când ligandul este pentadentat, hexacoordinarea  $\text{Cu}^{2+}$  este realizată cu o moleculă de apă [231, 274]. Spectrele RMN arată că numărul de coordinare al apei este 0,38 [171], existând un echilibru dinamic între un EDTA hexadentat și un EDTA pentadentat (figura 9) [171, 275].

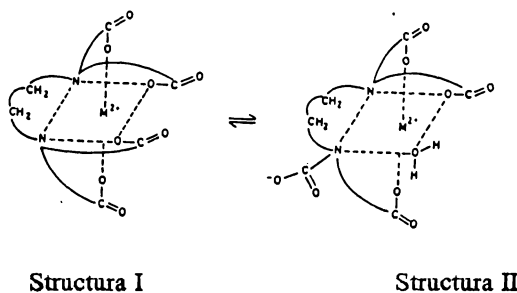


Figura 9 - Echilibrul dinamic între structurile în care EDTA este ligand hexadentat (Structura I) și pentadentat (Structura II)

Din spectrul IR al soluției rezultă că ionul  $\text{Cu}^{2+}$  formează legături puternice Metal — N [242].

La  $\text{pH} = 2,5$  s-a observat o scădere a pH-ului până la 1,3 la introducerea  $\text{Cu}^{2+}$  în soluția ce conține  $\text{CuHEDTA}^-$ , micșorare explicată prin echilibrul:



În complexul dinuclear, un atom de cupru este hexacoordinat la EDTA (prin 2 atomi N și 4 O), iar al doilea atom de cupru este coordonat la 2 atomi O de la grupa carboxil și la 4 molecule de apă [276]. Când concentrațiile reactanților depășesc  $3 \cdot 10^{-2} \text{M}$ , din sistem se separă o fază solidă ce corespunde formulei  $\text{Cu}_2\text{EDTA} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Dacă în locul ionului de cupru în soluție se află ionul complex  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ , nu se observă interacțiuni cu  $\text{CuEDTA}^{2-}$ , însă în prezența azotatului de amoniu se formează complexul dinuclear insolubil  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CuEDTA}$  [277]. Micșorarea pH-ului nu s-a observat la pH-ul la care predominantă este specia  $\text{CuEDTA}^{2-}$  [247].

#### d. Combinații complexe ale fierului

În soluție, cu acidul EDTA ionii  $\text{Fe}^{2+}$  formează complecși 1 : 1, care la pH acid sunt protonați având concentrație maximă la  $\text{pH} \cong 2$  [285, 286]. EDTA favorizează complexarea la  $\text{pH} > 6$  [287], concentrația complexului  $\text{FeEDTA}^{2-}$  fiind maximă la  $\text{pH} = 5 - 7$  [286, 288].

În sfera de coordonare a complexului se află și o moleculă de apă pentru asigurarea hexacoordinării  $\text{Fe}^{2+}$ , deoarece EDTA acționează ca ligand pentadentat. La pH alcalin ( $\text{pH} > 10$ ), molecula de apă este înlocuită cu gruparea  $\text{OH}^-$ , formându-se hidroxocomplexul  $\text{Fe}(\text{OH})\text{EDTA}^{3-}$  [171, 286, 289]. Complecșii  $\text{Fe}^{2+}$  cu EDTA sunt paramagnetici, paramagnetismul fiind o caracteristică a complecșilor metalici *3d* [263].

În tabelul 20 sunt prezentate pentru diferiți complecși ai fierului divalent, iar în tabelul 21 pentru diferiți complecși ai fierului trivalent cu EDTA, constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare conform datelor de literatură.

Tabelul 20 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale fierului divalent cu EDTA

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (Temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$\text{FeHEDTA}^-$	6,86	0,1 (20°C)		potenț. spectr.	[250]
		6,90				[290]
2.	$\text{FeEDTA}^{2-}$	14,45	0,1 (20°C)	5,9-6,7	potenț. spectr.	[252]
		14,22	0,1 (20°C)			[253]
		14,33	0,1 (20°C)			[255]
		14,2	0,1 (20°C)			[250]
		13,90				[290]
3.	$\text{Fe}(\text{OH})\text{EDTA}^{3-}$	4,90			spectr.	[290]

Prezența EDTA și a altor liganzi înrudiți labilizează unul sau mai multe locuri de coordonare de la ionul central  $\text{Fe}^{2+}$  și ca atare  $\text{Fe}^{2+}$  este ușor oxidat la  $\text{Fe}^{3+}$  [171 - 173]. Viteza de oxidare cu oxigenul din aer crește cu temperatura în domeniul 5 - 40°C [291], cinetica oxidării  $\text{Fe}^{2+}$  arătând că molecula de  $\text{O}_2$  se

reduce la  $H_2O_2$  fără a se forma ca intermediar radicalii superoxid [292]. La  $pH > 5$  procesul de oxidare este independent de  $pH$  [172, 293, 294].

$Fe^{3+}$  formează complecși 1 : 1 cu EDTA, ei formându-se la  $pH < 5$  [287]. În complex,  $Fe^{3+}$  este heptacoordinat, fiind posibil ca la concentrații mici, EDTA să fie pentadentat, heptacoordinarea fiind realizată cu două molecule de apă, existând de fapt un echilibru între speciile hexa- și heptacoordinate [171, 295-299].

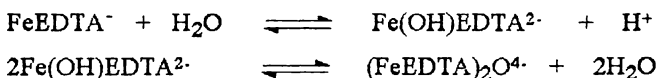
În domeniul de  $pH = 6 - 11$ , molecula de apă din sfera de coordonare hidrolizează formându-se până la  $pH = 9$  monohidroxocomplexul  $Fe(OH)EDTA^{2-}$  [259, 299, 300], iar de la  $pH > 9$  formându-se di-  $Fe(OH)_2EDTA^{3-}$  și trihidroxocomplexul  $Fe(OH)_3EDTA^{4-}$  [299, 302], sau chiar separarea din sistem a  $Fe(OH)_3$  [259].

La  $pH = 4,5$   $FeEDTA^-$  suferă fotodegradare datorită luminii solare, observându-se formarea  $CO_2$  și  $CH_2O$  [244].

Tabelul 21 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale fierului trivalent cu EDTA

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (Temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	$FeEDTA^-$	25,1	0,1 (20°C)	5,6-6,7	potenț.	[255]
		24,8	0,1 (25°C)		potenț.	[303]
		25,1	0,1 (25°C)		potenț.	[233]
2.	$Fe(OH)EDTA^{2-}$	7,97	1 (0°C)	> 7	potenț.	[304]
		7,80	1 (14°C)		potenț.	[304]
		7,58	1 (25°C)		potenț.	[304]
		7,11	1 (42°C)		potenț.	[304]
		6,5	0,1 (25°C)		potenț.	[233]
		7,6			spectr.	[302]
		7,4			RMN	[299]
		6,5			spectr.	[290]
7,5		Raman	[298]			
3.	$Fe(OH)_2EDTA^{3-}$	4,48	0,1 (25°C)	> 9	potenț.	[233]
		2,0			spectr.	[302]
		2,85			RMN	[299]
		4,53			spectr.	[290]
1,9		Raman	[298]			
4.	$Fe(OH)_3EDTA^{4-}$	2,9			Raman	[298]
5.	$(FeEDTA)_2O^{4-}$	2,5	0,5		spectr.	[301]
		2,8	1		spectr.	[301]

La  $pH$  alcalin s-a constatat posibilitatea dimerizării  $Fe(OH)EDTA^{2-}$  [301, 302] conform echilibrului de mai jos, dimerizarea fiind favorizată de creșterea concentrației și  $pH$ -lui [285]:



Din spectrul Raman reiese existența unor unități de  $\text{Fe}^{3+}$  hexacoordinat la un ligand pentadentat [298], unități unite prin punți oxo  $\text{Fe—O—Fe}$  [290, 301]. Pe de altă parte, existența unui spin înalt al  $\text{Fe}^{3+}$  anulează posibilitatea dimerizării, iar faptul că spectrele RMN sunt independente de raportul ligand/ $\text{Fe}$ , anulează și posibilitatea coordinării simultane a două grupe EDTA la  $\text{Fe}^{3+}$  și deci la  $\text{pH} > 9$  se formează dihidroxocomplexul [299].

#### e. Combinații complexe ale cobaltului

În general, în soluție, ionii de  $\text{Co}^{2+}$  cu acidul EDTA formează complecși 1 : 1. În mediu acid complexul este protonat [241, 265]. Spectrele electronice arată că în complexul protonat o grupă carboxil este liberă, deci EDTA este pentadentat [242, 265].

Valorile constantelor de formare ale complexului neutru și protonat, au condus la ideea că protonarea are loc mai degrabă la o grupă carboxil liberă, decât prin ruperea legăturii Co - carboxil. Ca atare în complexul neutru există o moleculă de apă în sfera de coordinare a  $\text{Co}^{2+}$ , deci ligandul este pentadentat [305]. Spectrele electronice au scos în evidență că protonarea conduce la coordinarea unei molecule de apă și deci în complexul protonat ligandul este pentadentat [265].

Spectrele RMN au permis calcularea numărului de coordinare a apei pentru complexul neutru [171]. Valoarea 0,19 pentru numărul de coordinare a apei, arată că în soluția complexului  $\text{CoEDTA}^{2-}$  există un echilibru dinamic între un EDTA hexadentat (dominant) și pentadentat [171, 275, 305]. Sub acțiunea ultrasunetelor are loc o transformare reciprocă a structurii pentadentate în structură hexadentată pentru EDTA [306]. Spectrul IR a scos în evidență formarea în complex a unor puternice legături  $\text{Co}^{2+} \text{— N}$  [242].

La pH alcalin se formează hidroxocomplexul  $\text{Co(OH)EDTA}^{3-}$ , care în timp, la aer, se oxidează la  $\text{Co(OH)EDTA}^{2-}$ . Spectrele UV arată că formarea hidroxocomplexului nu se realizează prin legarea  $\text{OH}^-$  la  $\text{Co}^{2+}$  [265]. Oxidarea  $\text{Co}^{2+}$  la  $\text{Co}^{3+}$  are loc în prezența  $\text{O}_2$  sau  $\text{H}_2\text{O}_2$  [307], dar este eficientă la  $\text{pH} = 4,7$  cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  pe cărbune activ, ce joacă rolul de mediator în transferul electronilor [308]. În domeniul de  $\text{pH} = 3,5 - 6,5$  în complexul  $\text{Co(III)EDTA}^-$ , ligandul este hexadentat [309].

În tabelul 22 sunt prezentate constantele de formare, pH-ul și condițiile de formare pentru diferiți complecși ai cobaltului cu EDTA, conform datelor de literatură.

Tabelul 22 - Constante de formare pentru combinațiile complexe ale cobaltului cu EDTA

Nr. crt.	Anionul complex	pK	$\mu$ , (Temp.)	pH	Metoda de studiu	Literatura
1.	Co <sub>2</sub> EDTA <sup>o</sup>	2,08	0,1 (25°C)		solubilit. spectr.	[249]
		1,63	1,5 (25°C)			[246]
2.	CoHEDTA <sup>-</sup>	8,5	1 (25°C)	1,5-1,8	potenț. spectr. potenț.	[242]
		8,66				[265]
		9,15	0,1 (20°C)			[250]
3.	CoEDTA <sup>2-</sup>	16,10	0,1 (20°C)	4,8-7,7	potenț. spectr. potenț. potenț. potenț. polarogr. potenț. spectr.	[253]
		15,4	0,1 (20°C)			[254]
		16,21				[255]
		16,55	0,1 (20°C)			[264]
		16,31				[250]
		15,71	0,2 (25°C)			[257]
		16,3	0,1 (25°C)			[233]
		16,26	1,5 (25°C)			[258]
4.	Co(OH)EDTA <sup>3-</sup>	0,83	1 (25°C)	13-14	spectr. potenț.	[265]
		3,18	0,1 (25°C)			[233]

În general, în soluție, cationii microelementelor studiate formează cu acidul EDTA complecși 1 : 1.

Complecșii sunt foarte stabili în soluții neutre, slab acide sau slab bazice, și pot fi utilizați în producerea de îngrășăminte lichide complexe cu microelemente.

Complecșii Fe<sup>2+</sup> sunt instabili față de aer și alți agenți oxidanți, producând oxidarea lui la Fe<sup>3+</sup>, deoarece în prezența unor liganzi se labilizează unul sau mai multe locuri de coordonare de la atomul central.

În mediu acid complexul este protonat, protonarea având loc la un carboxil liber, deci EDTA acționează ca ligand pentadentat, hexacoordinarea cationului central fiind asigurată de o moleculă de apă.

În mediu bazic se formează hidroxocomplecșii.

Complecșii 1 : 1 sunt foarte solubili, din sistem nu se separă fază solidă.

În general, valorile constantelor de formare ale complecșilor urmează seria Irving - Williams:  $pK_{Mn} < pK_{Fe(II)} < pK_{Co} < pK_{Cu} > pK_{Zn}$ .

Complecșii microelementelor cu EDTA sunt paramagnetici, paramagnetismul fiind o caracteristică a complecșilor metalici 3d.



## **PARTEA II**

### **CERCETARI EXPERIMENTALE**

## CAPITOLUL IV

### STUDII ASUPRA OBTINERII SOLUTIEI DE BAZA NPK

#### 1. Generalități

Procesul de obținere a soluției de bază NPK trebuie să asigure un raport bine definit între macroelementele N, P, K și un conținut maxim al acestora în sistem.

Sursele pentru macroelementele N, P, K pot fi variabile, în funcție de materiile prime existente la un moment dat și de prețul lor.

Pentru asigurarea macroelementului **azot**, se pot folosi:

- amoniac gazos sau soluție 25%;
- azotat de amoniu, produs cristalizat sau granulat, fără a fi condiționat;
- uree granulat, fără a fi condiționată;
- amoniacați pe bază de azotat de amoniu, uree sau uree și azotat de amoniu;
- soluție NP obținută în urma prelucrării rocilor fosfatice cu acid azotic și eliminarea calciului din sistem;
- fosfați de amoniu, în soluție sau granulați fără a fi condiționați.

Macroelementul **fosfor** poate fi asigurat prin:

- acid fosforic: pur, tehnic, sau industrial, de concentrație variabilă în funcție de natura provenienței lui;
- fosfați de amoniu, în soluție sau granulați fără a fi condiționați;
- soluție NP obținută în urma prelucrării rocilor fosfatice cu acid azotic și eliminarea calciului din sistem.

Ca sursă pentru microelementul **potasiu**, se pot folosi:

- carbonat de potasiu, tehnic;
- hidroxid de potasiu, tehnic, în soluție sau solid.

Cercetările efectuate privind procesul de obținere a soluțiilor NPK au avut în vedere sursele de materii prime și stabilirea condițiilor optime pentru asigurarea unui conținut maxim în macroelemente.

#### 2. Obținerea soluției NPK din acid fosforic [310]

Pentru obținerea soluției NPK s-au utilizat ca materii prime acid fosforic, carbonat de potasiu, uree și azotat de amoniu.

Cercetările au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a soluțiilor NPK, cu un raport bine definit în macroelemente (N, P, K), realizându-

se neutralizarea acidului fosforic pur cu carbonat de potasiu și adaos de azotat de amoniu, respectiv azotat de amoniu și uree.

Întrucât în procesul de neutralizare a acidului fosforic cu carbonat de potasiu are loc o variație a pH-ului masei de reacție, cercetările au urmărit dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $K_2O/P_2O_5$ .

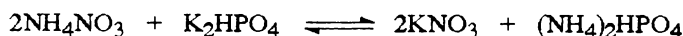
Procesul de neutralizare al acidului fosforic cu carbonat de potasiu poate să decurgă după reacțiile:



În prezența ureei, peste o anumită concentrație, este posibilă și reacția:



În prezența azotatului de amoniu este posibilă și reacția:



#### a) Modul de lucru

Un volum bine definit de acid fosforic (20%  $H_3PO_4$  - concentrație stabilită pe baza unor cercetări preliminare) s-a neutralizat cu o cantitate bine definită de carbonat de potasiu, în absența, respectiv în prezența azotatului de amoniu, și a amestecului azotat de amoniu și uree, luate într-un raport bine definit N : P.

Soluției i s-a determinat pH-ul la diferite raporturi  $K_2O : P_2O_5$ . Pentru măsurarea pH-ului s-a utilizat un pH-metru Radiometer. Măsurătorile s-au efectuat la 25°C.

#### b) pH-ul masei de reacție

Datele experimentale privind dependența pH-ului masei de reacție de raportul  $K_2O : P_2O_5$  (masic și molar) sunt redate în figura 10.

Din datele experimentale rezultă o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul  $K_2O : P_2O_5$ .

pH-ul crește odată cu creșterea raportului  $K_2O : P_2O_5$ . Creșterea este relativ lentă până la  $pH \cong 3,5$  apoi bruscă până la  $pH \cong 6$  și din nou mai lentă.

Alura curbelor este asemănătoare pentru toate sistemele studiate. La  $pH \cong 4$  (raport molar  $K_2O : P_2O_5 = 1 : 1$ ) se încheie procesul de neutralizare al primului ion de hidrogen al acidului fosforic, cu formare de fosfat monopotasice.

Prin urmare pH-ul masei de reacție poate constitui parametrul de control al procesului de neutralizare cu carbonat de potasiu a acidului fosforic din sistem.

S-a constatat că pentru toate sistemele studiate, la un raport molar bine definit  $K_2O : P_2O_5 \cong 1 : 1$ , apar cristale de fosfat monopotasice datorită

suprasaturării soluției. Dacă raportul molar  $K_2O : P_2O_5 > 1$ , aceste cristale se redizolvă, datorită apariției în sistem a fosfatului dipotasic și măririi solubilității.

În cursul neutralizării acidului fosforic, la raportul molar  $K_2O : P_2O_5$  la care în sistem apare fază solidă (1 : 1), conținutul de substanță activă a sistemului este  $P_2O_5 : K_2O = 13,2 : 9,3$  (22,5%), raport ce corespunde fosfatului monopotasic. După neutralizarea primului hidrogen al acidului fosforic, începe apariția în sistem a fosfatului dipotasic, care mărește solubilitatea în sistem. În final s-a obținut soluția **PK** cu un conținut de substanță activă  $P_2O_5 : K_2O = 11,7 : 19,3$  (31,0%).

La neutralizarea acidului fosforic în prezență de azotat de amoniu, soluția inițială cu un raport masic  $N_N : P_2O_5 = 1 : 2$ , a avut un conținut inițial de substanță activă  $N_N : P_2O_5 = 6,0 : 12,1$  (18,1%). În momentul apariției fazei solide (raportul molar  $K_2O : P_2O_5 = 1 : 1$ ), conținutul de substanță activă este  $N_N : P_2O_5 : K_2O = 5,6 : 11,2 : 7,7$  (24,5%). Continuând procesul de neutralizare, începe dispariția fazei solide. S-a constatat însă că la un raport molar  $K_2O : P_2O_5 > 1,6$  apar cristale de azotat de potasiu. Prin urmare, pentru a evita acest lucru, este necesar ca în condițiile date ( $N_N : P_2O_5 = 1 : 2$ ) să se lucreze la un raport molar  $K_2O : P_2O_5 < 1,6$ . În final, soluția obținută a avut un conținut în substanță activă de  $N_N : P_2O_5 : K_2O = 5,0 : 10,1 : 16,1$  (31,2%).

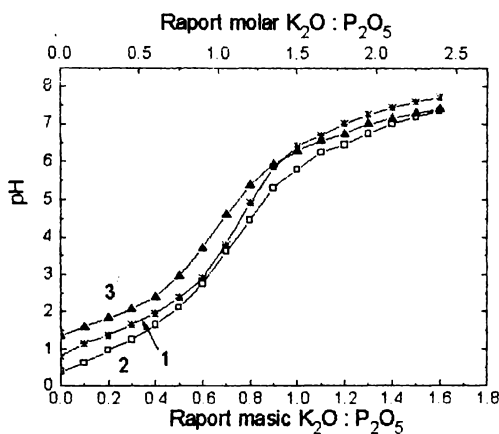


Figura 10 - Dependența pH-ului soluției de raportul  $K_2O : P_2O_5$  pentru:  
 (1. acid fosforic; 2. acid fosforic +  $NH_4NO_3$  ( $N_N : P_2O_5 = 1 : 2$ );  
 3. acid fosforic +  $NH_4NO_3$  + uree;  $N_N : N_{NH_2} : P_2O_5 = 1 : 3 : 2$   
 ( $N : P_2O_5 = 2 : 1$ ))

La neutralizarea acidului fosforic în prezență de azotat de amoniu și uree, soluția inițială, cu un raport masic  $N_N : N_{NH_2} : P_2O_5 = 1 : 3 : 2$ , a avut un conținut de substanță activă  $N_N : N_{NH_2} : P_2O_5 = 4,0 : 12,1 : 8,1$  (24,2%). În

momentul apariției fazei solide (raportul molar  $K_2O : P_2O_5 = 1 : 1$ ), conținutul maxim de substanță activă este  $N_N : N_{NH_2} : P_2O_5 : K_2O = 3,8 : 11,4 : 7,7 : 5,4$  (28,3%). În acest sistem se pot obține soluții cu raport molar  $K_2O : P_2O_5 \leq 2,4$  fără să apară o fază cristalină. În final, soluția obținută a avut un conținut de substanță activă de  $N_N : N_{NH_2} : P_2O_5 : K_2O = 3,6 : 10,7 : 7,2 : 11,8$  (33,3%).

Datele experimentale obținute au permis să se stabilească raportul optim între macroelementele din soluția de bază pentru un raport  $N_N : P_2O_5$  admis și concentrația maximă în substanță activă la care din sistem să nu se separe o fază solidă cristalină.

Astfel în cazul sistemului ce conține azotat de amoniu și uree, se poate obține soluția de bază  $N : P_2O_5 : K_2O = 15 : 7,5 : 10$  (32,5% substanță activă).

În figura 11 este reprezentat grafic conținutul în substanță activă al celor 3 sisteme studiate, la două momente distincte din cursul procesului de neutralizare (datele în tabelul 23):

- la raport molar  $K_2O : P_2O_5 = 1 : 1$  (când se separă fosfat monopotasic ca și fază solidă în toate cele 3 sisteme);
- în final, la raport molar  $K_2O : P_2O_5 = 2,4 : 1$ .

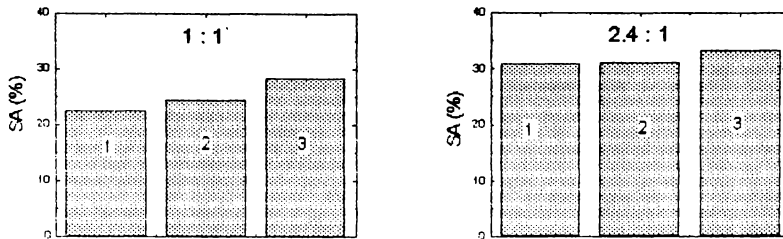


Figura 11 - Conținutul de substanță activă al sistemelor studiate la raporturi molare  $K_2O : P_2O_5$  bine definite

(1 - Sistemul  $H_3PO_4$ ; 2 - Sistemul  $H_3PO_4 + NH_4NO_3$ ;  
3 - Sistemul  $H_3PO_4 + NH_4NO_3 + uree$ )

Tabelul 23 - Conținutul de substanță activă al sistemelor studiate

Sistemul studiat	Conținut substanță activă (%) la raportul molar $K_2O : P_2O_5$	
	1 : 1	2,4 : 1
Acid fosforic	22,5	31,0
Acid fosforic + azotat de amoniu	24,5	31,2
Acid fosforic + azotat de amoniu + uree	28,3	33,3

Se observă că introducerea azotului ( ca azotat de amoniu, sau ca azotat de amoniu și uree) mărește solubilitatea în sistem la raportul molar  $K_2O : P_2O_5 = 1 : 1$ . În final, solubilitatea este mai mare doar în sistemul ce conține uree.

### 3. Obținerea soluției NPK din soluții NP industriale

În procesul de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente, acidul fosforic poate fi înlocuit cu soluția rezultată în procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic, după îndepărtarea calciului conținut. Prin răcirea soluției NP la  $-5^\circ C$  se realizează eliminarea calciului din sistem în proporție de cca. 80% sub formă de  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (fază a procesului industrial) [311].

Compoziția medie a soluției industriale NP este dată în tabelul 24.

Tabelul 24 - Compoziția medie a soluției NP industriale

Componenti	$P_2O_5$	$Ca^{2+}$	$N_N$	$Fe^{3+}$	$SiO_2$	$Mg^{2+}$
g/l	330	58	62	3,8	0,3	0,1

Neutralizarea acestei soluții duce la pierderi mari de  $P_2O_5$ , prin legare de calciu și formare de fosfați insolubili. Complexarea calciului înainte de faza de neutralizare nu este posibilă din cauza unui consum suplimentar de peste 200% ligand (EDTA), ce va duce la scumpirea produsului fără o îmbunătățire a calităților lui [312]. De asemenea la  $pH \cong 2$ , începe precipitarea fosfatului diacid de calciu, reducându-se conținutul de  $P_2O_5$  din soluție.

Eliminarea restului de calciu din soluție se poate realiza practic total cu acidul sulfuric, când se formează  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  care prezintă un produs de solubilitate mic ( $2,37 \cdot 10^{-5}$ ) în apă [313] și o solubilitate foarte scăzută (0,22 - 2,12%) în mediu acid ( $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_4 + HNO_3$ ,  $H_3PO_4 + H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4 + HNO_3 + H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4 + H_2SiF_6$ ) [314 - 322].

Soluția NP fără calciu se poate supune procesului de neutralizare cu amoniac și carbonat de potasiu, iar conținutul în azot se poate corecta prin adăos de uree, în vederea obținerii soluției de bază NPK.

Cercetările de laborator au urmărit să stabilească condițiile optime pentru procesul de separare a calciului din sistem sub formă de sulfat de calciu și ale procesului de prelucrare a soluțiilor NP în soluții de bază NPK.

#### A. Studiul procesului de eliminare a calciului din sistem

Cercetările de laborator au urmărit stabilirea condițiilor optime pentru realizarea unui grad maxim de separare a calciului din sistem și în același timp obținerea unei soluții NP cu un conținut maxim în elementele nutritive N și P.

### a. Modul de lucru

Un volum bine determinat de soluție NP industrială (tabelul 24) s-a tratat cu acid sulfuric de o concentrație dată la un raport dat  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$ , la o temperatură constantă și la un timp de reacție dat. Precipitatul de sulfat de calciu s-a separat prin filtrare sub vid, iar în soluția NP s-a determinat conținutul rezidual de calciu.

Soluția NP obținută în condițiile optime a fost supusă analizei chimice, determinându-se conținutul în calciu rezidual,  $P_2O_5$ , azot și sulfat. Conținutul de calciu s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică, folosind un spectrofotometru SP - 800. Conținutul în  $P_2O_5$ , azot și sulfat s-a determinat prin metode clasice [323]. Sulfatul de calciu precipitat, s-a supus analizei prin spectroscopie IR utilizând un spectrofotometru SPECORD M80 și analizei termice și termodiferențiale, derivatograma înregistrându-se la un derivatograf 1500-D MOM Budapesta, în atmosferă statică de aer, viteză de încălzire 12 grd/min, iar ca material inert s-a folosit  $\alpha - Al_2O_3$ .

### b. Gradul de separare a calciului din soluția NP [312]

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de separare a calciului sub formă de sulfat de calciu, s-a studiat influența anumitor factori (raport molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$ , concentrația acidului sulfuric, temperatura etc.).

#### - Raportul molar $H_2SO_4 : Ca^{2+}$

Datele experimentale privind dependența gradului de separare de raportul molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$  sunt redată în tabelul 25 și figurile 12 - 14.

Din aceste date se observă că la temperatură constantă și condiții identice de filtrare, gradul de separare al calciului crește odată cu mărirea raportului molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$ . Cu cât concentrația acidului sulfuric este mai mare, cu atât creșterea este mai pronunțată.

#### - Concentrația acidului sulfuric

Datele experimentale privind influența concentrației acidului sulfuric asupra gradului de separare a calciului sunt redată în tabelul 25 și figurile 12 - 14.

Din aceste date rezultă că odată cu creșterea concentrației acidului sulfuric, gradul de separare al calciului se mărește în toate cazurile. Odată cu creșterea concentrației acidului sulfuric, se mărește gradul de suprasaturare al soluției, ceea ce determină formarea unui precipitat de sulfat de calciu greu de filtrat și de spălat. Utilizarea unui acid sulfuric de concentrație mică (15%), permite formarea unor cristale de sulfat de calciu ușor de filtrat și de spălat.

#### - Temperatura

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de separare al calciului sunt redată în tabelul 25 și figurile 12 - 14.

Din aceste date rezultă că în cazul filtrării imediate, indiferent de raportul molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$  și concentrația acidului sulfuric, gradul de separare al calciului se micșorează odată cu creșterea temperaturii. În cazul filtrării după un

timp mai îndelungat (24 ore), gradul de separare al calciului practic nu depinde de temperatură. Temperatura de 60°C asigură condiții mai bune ale procesului de cristalizare a sulfatului de calciu. Prin urmare se poate considera temperatura de 60°C ca fiind optimă.

Tabelul 25 - Gradul de separare a calciului din soluția industrială NP, la diferite raporturi molare  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$ , temperaturi, concentrații și timpi de ședere

Nr. crt.	Raport molar $H_2SO_4 : Ca^{2+}$	Temperatura, °C	$H_2SO_4$ , %	Grad de separare calciu, %	
				imediat	după 24 ore
1.	1 : 1	20	15	86,1	88,3
2.			25	87,1	89,1
3.			40	88,8	90,1
4.			60	90,6	91,6
5.			93	93,5	93,7
6.	1,1 : 1	20	15	88,5	89,7
7.			25	89,8	90,7
8.			40	91,6	92,5
9.			60	93,5	94,4
10.			93	97,3	97,4
11.	1 : 1	40	15	80,3	87,5
12.			25	82,3	88,5
13.			40	85,7	89,9
14.			60	87,8	91,0
15.			93	92,7	93,1
16.	1,1 : 1	40	15	84,3	89,5
17.			25	86,8	90,8
18.			40	90,2	92,6
19.			60	92,0	94,2
20.			93	96,6	97,0
21.	1 : 1	60	15	75,4	87,0
22.			25	78,3	88,2
23.			40	82,2	89,8
24.			60	85,1	90,3
25.			93	91,8	92,6
26.	1,1 : 1	60	15	79,7	89,2
27.			25	83,0	90,5
28.			40	87,7	92,8
29.			60	89,7	94,0
30.			93	95,8	96,7



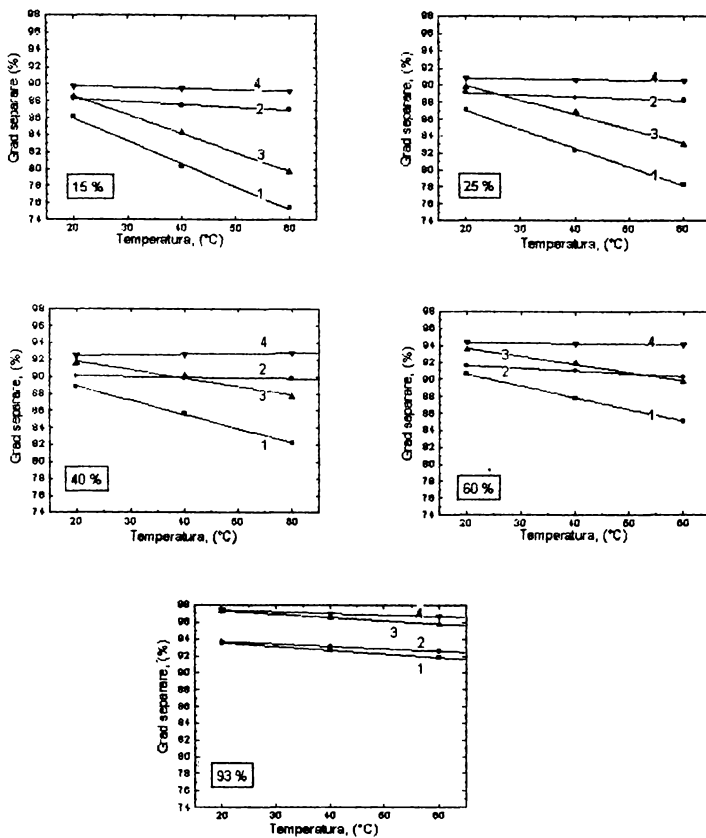


Figura 12 - Gradul de separare al calciului în funcție de temperatură, la diferite raporturi molare  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$ , timp de staționare și concentrații ale acidului sulfuric  
 (1 - raport molar 1 : 1 și filtrare imediată; 2 - raport molar 1 : 1 și filtrare după 24 ore; 3 - raport molar 1,1 : 1 și filtrare imediată; 4 - raport molar 1,1 : 1 și filtrare după 24 ore)

Se observă din figurile 12 și 13 o dependență liniară între gradul de separare a sulfanului de calciu (%) și temperatura de lucru ( $^{\circ}C$ ), de forma:

$$\alpha_i = a - b \cdot t \quad (1)$$

În tabelul 26 sunt trecute expresiile matematice ale acestor dependențe liniare (pentru o concentrație a acidului sulfuric și raport molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$  date).

În tabelul 26,  $\alpha_i$  reprezintă expresiile matematice ale dependenței liniare grad de separare - temperatură, rezultate din figurile 14 și 15, și anume:

$\alpha_1$  - pentru raportul molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1 : 1$  și filtrare imediată;

$\alpha_2$  - pentru raportul molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1 : 1$  și filtrare după 24 ore;

$\alpha_3$  - pentru raportul molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1,1 : 1$  și filtrare imediată;

$\alpha_4$  - pentru raportul molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1,1 : 1$  și filtrare după 24 ore.

Tabelul 26 - Expresii matematice ale dependenței liniare grad de separare - temperatură, rezultate din figurile 12 și 13

Nr. crt.	Concentrația, %	Expresiile funcțiilor $\alpha_1 - \alpha_4$	Grad de corelare
1.	15	$\alpha_1 = 91,3 - 0,267 \cdot t$ $\alpha_2 = 88,9 - 0,033 \cdot t$ $\alpha_3 = 93,0 - 0,220 \cdot t$ $\alpha_4 = 90,0 - 0,013 \cdot t$	0,99882 0,99124 0,99966 0,9934
2.	25	$\alpha_1 = 91,4 - 0,220 \cdot t$ $\alpha_2 = 89,5 - 0,023 \cdot t$ $\alpha_3 = 93,3 - 0,170 \cdot t$ $\alpha_4 = 90,3 - 0,008 \cdot t$	0,99863 0,98198 0,9977 0,98198
3.	40	$\alpha_1 = 92,2 - 0,165 \cdot t$ $\alpha_2 = 90,2 - 0,008 \cdot t$ $\alpha_3 = 93,7 - 0,098 \cdot t$ $\alpha_4 = 92,3 - 0,008 \cdot t$	0,99939 0,98198 0,987 0,98198
4.	60	$\alpha_1 = 93,3 - 0,138 \cdot t$ $\alpha_2 = 92,3 - 0,033 \cdot t$ $\alpha_3 = 95,5 - 0,095 \cdot t$ $\alpha_4 = 94,5 - 0,008 \cdot t$	0,99994 0,99902 0,99269 0,98198
5.	93	$\alpha_1 = 94,4 - 0,042 \cdot t$ $\alpha_2 = 94,2 - 0,028 \cdot t$ $\alpha_3 = 98,1 - 0,038 \cdot t$ $\alpha_4 = 97,7 - 0,017 \cdot t$	0,99942 0,99863 0,99926 0,99662

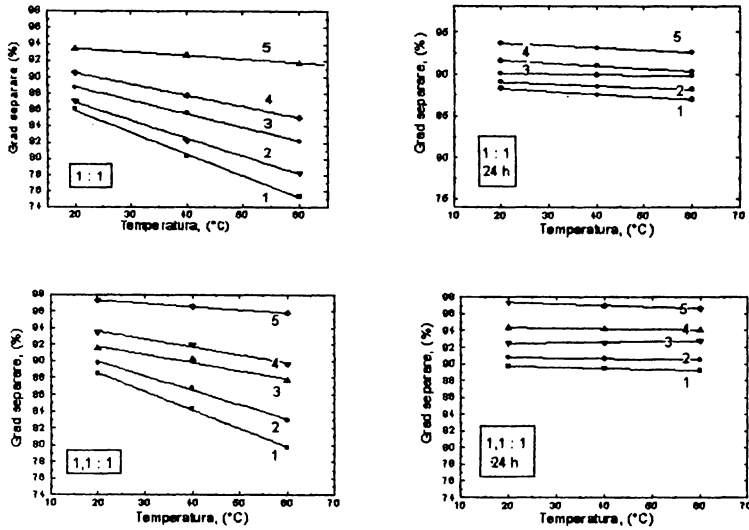


Figura 13 - Gradul de separare al calciului în funcție de temperatură, la diferite raporturi molare  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$ , timp de staționare și concentrații ale acidului sulfuric  
 (1 - acid sulfuric 15%; 2 - acid sulfuric 25%; 3 - acid sulfuric 40%;  
 4 - acid sulfuric 60%; 5 - acid sulfuric 93%)

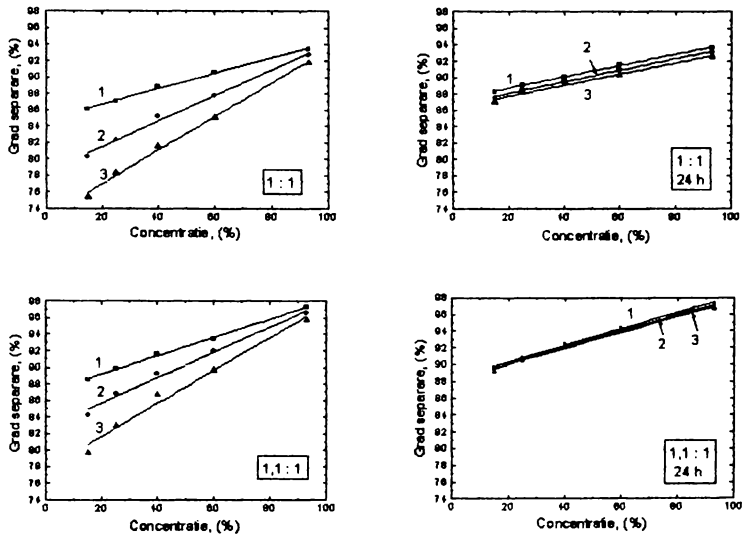


Figura 14 - Gradul de eliminare al calciului funcție de concentrația acidului sulfuric, la diferite temperaturi, raporturi molare  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$  și timp de staționare (1 - 20°C; 2 - 40°C; 3 - 60°C)

Prelucrarea matematică a funcțiilor  $\alpha_1 - \alpha_4$  din tabelul 26 cu programul Microcal Origin 3.0 a permis generalizarea funcțiilor  $\alpha_1 - \alpha_4$  pentru întregul interval de concentrații studiat (20 - 93%), stabilindu-se o dependență de concentrația  $c$  a constantelor  $a$  și  $b$  din relația 1, sub forma unor funcții de gradul III de forma:

$$a = m_1 - n_1 \cdot c + p_1 \cdot c^2 - q_1 \cdot c^3 \quad (2)$$

$$b = m_2 - n_2 \cdot c + p_2 \cdot c^2 - q_2 \cdot c^3 \quad (3)$$

În tabelele 27 și 28 sunt date valorile constantelor  $m_i$ ,  $n_i$ ,  $p_i$  și  $q_i$  din relațiile (2) și (3). Se poate calcula astfel valoarea gradului de separare a calciului în domeniul de temperatură studiat (20 - 60°C).

Se observă din figura 14 o dependență liniară între gradul de separare a sulfatului de calciu (%) și concentrația acidului sulfuric (%) de forma:

$$\alpha_i = a + b \cdot c \quad (4)$$

În tabelul 29 sunt trecute expresiile matematice ale acestor dependențe liniare (pentru o concentrație a acidului sulfuric și raport molar  $H_2SO_4 : Ca^{2+}$  date).

Tabelul 27 - Valorile constantelor  $m_i$ ,  $n_i$ ,  $p_i$  și  $q_i$  din relațiile (2) și (3) (pentru filtrarea imediată)

Constanta	Raportul molar $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1 : 1$ ( $\alpha_1$ )		Raportul molar $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1,1 : 1$ ( $\alpha_3$ )	
	a	b	a	b
$m_i$	91,56±0,40	0,39±0,01	93,74±0,45	0,39±0,006
$n_i$	0,047±0,003	0,011±0,002	0,082±0,007	0,014±0,005
$p_i$	0,002±0,001	1,65·10 <sup>-4</sup> ±0,40·10 <sup>-4</sup>	0,003±0,001	2,3·10 <sup>-4</sup> ±1,2·10 <sup>-4</sup>
$q_i$	1,34·10 <sup>-5</sup> ±0,42·10 <sup>-5</sup>	9,78·10 <sup>-7</sup> ±2,72·10 <sup>-7</sup>	1,38·10 <sup>-5</sup> ±0,47·10 <sup>-5</sup>	1,26·10 <sup>-6</sup> ±0,71·10 <sup>-6</sup>

Tabelul 28 - Valorile constantelor  $m_i$ ,  $n_i$ ,  $p_i$  și  $q_i$  din relațiile (2) și (3) (pentru filtrarea după 24 ore)

Constanta	Raportul molar $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1 : 1$ ( $\alpha_2$ )		Raportul molar $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1,1 : 1$ ( $\alpha_4$ )	
	a	b	a	b
$m_i$	89,32±0,24	0,098±0,003	89,76±0,32	0,021±0,002
$n_i$	0,063±0,001	0,006±0,001	0,031±0,001	7,28·10 <sup>-4</sup> ±5·10 <sup>-5</sup>
$p_i$	0,003±0,001	1,23·10 <sup>-4</sup> ±0,45·10 <sup>-4</sup>	0,003±0,001	1,1·10 <sup>-5</sup> ±0,4·10 <sup>-5</sup>
$q_i$	1,88·10 <sup>-5</sup> ±0,88·10 <sup>-5</sup>	7,32·10 <sup>-7</sup> ±3,84·10 <sup>-7</sup>	1,84·10 <sup>-5</sup> ±0,66·10 <sup>-5</sup>	3,78·10 <sup>-8</sup> ±0,72·10 <sup>-8</sup>

Tabelul 29 - Expresii matematice ale dependenței liniare grad de separare - concentrație, rezultate din figura 14

Nr. crt.	Raport molar $H_2SO_4 : Ca^{2+}$	Expresiile funcțiilor $\alpha_1 - \alpha_3$	Grad de corelare
1.	1 : 1	$\alpha_1 = 84,8 + 0,094c$ $\alpha_2 = 78,6 + 0,155c$ $\alpha_3 = 73,0 + 0,206c$	0,99877 0,99156 0,99438
2.	1 : 1 (24 ore)	$\alpha_1 = 87,3 + 0,069c$ $\alpha_2 = 86,7 + 0,070c$ $\alpha_3 = 86,4 + 0,069c$	0,99994 0,99256 0,97919
3.	1,1 : 1	$\alpha_1 = 86,9 + 0,112c$ $\alpha_2 = 82,9 + 0,152c$ $\alpha_3 = 78,0 + 0,198c$	0,99937 0,98368 0,97991
4.	1,1 : 1 (24 ore)	$\alpha_1 = 88,4 + 0,098c$ $\alpha_2 = 88,4 + 0,094c$ $\alpha_3 = 88,3 + 0,093c$	0,99884 0,99453 0,98362

Prelucrarea matematică a funcțiilor  $\alpha_i$  din tabelul 29 cu programul Microcal Origin 3.0 a permis generalizarea funcțiilor  $\alpha_i$  pentru întregul interval de temperatură studiat (20 - 60°C), stabilindu-se o dependență de temperatura  $t$  (°C) a constantelor  $a$  și  $b$  din relația 4, sub forma unor funcții de gradul I:

$$a = m_1 - n_1 \cdot t \quad (5)$$

$$b = m_2 + n_2 \cdot t \quad (6)$$

În tabelele 30 și 31 sunt trecute valorile constantelor  $m_i$  și  $n_i$  din relațiile (5) și (6). Se poate calcula valoarea gradului de separare a calciului pentru alte concentrații ale acidului sulfuric din domeniul studiat (20 - 93%).

Tabelul 30 - Valorile constantelor  $m_1$  și  $n_1$  din relațiile (5) și (6).  
(pentru filtrare imediată)

Constanta	Raportul molar $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1 : 1$		Raportul molar $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1,1 : 1$	
	a	b	a	b
$m_1$	90,60±0,374	0,0397±0,0018	91,50±0,561	0,0800±0,0093
$n_1$	0,295±0,0087	0,0028±0,0001	0,226±0,013	0,0019±0,0002

Tabelul 31 - Valorile constantelor  $m_2$  și  $n_2$  din relațiile (5) și (6).  
(pentru filtrare după 24 ore)

Constanta	Raportul molar $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1 : 1$		Raportul molar $H_2SO_4 : Ca^{2+} = 1,1 : 1$	
	a	b	a	b
$m_2$	87,70±0,18	0,0693±0,0012	88,46±0,06	0,100±0,0019
$n_2$	0,0225±0,0043	0	0,0025±0,0008	1,25 · 10 <sup>-4</sup> ± 4 · 10 <sup>-5</sup>

Condițiile optime ale procesului de separare a calciului din soluția NP sub formă de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ușor de filtrat și spălat și la un grad de separare corespunzător (aprox. 90%) sunt:

- concentrația acidului sulfuric = 15%;
- raport molar  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Ca}^{2+} = 1,1 : 1$ ;
- temperatura =  $20^\circ\text{C}$ ;
- timp de staționare a precipitatului - 24 ore.

În aceste condiții se obține o soluție NP a cărei compoziție este dată în tabelul 32.

Tabelul 32 - Compoziția medie a soluției NP obținută după eliminarea calciului în condițiile optime

Compoziții	$\text{P}_2\text{O}_5$	N	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}$
g/l	160	30	20	5	1,8	0,05

#### c. Analiza termică și termodiferențială

Precipitatele de sulfat de calciu uscate, au fost supuse analizei termice și termodiferențiale, derivatograma produsului fiind prezentată în figura 15. Din derivatogramă s-a obținut o pierdere de masă de 21% (față de teoretic 20,93% pentru  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) datorită eliminării apei. Eliminarea apei este un proces endoterm și se face în două etape, în intervalul de temperatură  $105 - 200^\circ\text{C}$ .

Produsul separat (condiții optime) din soluția industrială NP, i se poate atribui formula:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Din derivatograma produsului etalon rezultă că eliminarea apei este deasemenea un proces endoterm și se realizează tot în două trepte [324].

#### d. Spectrul IR

Produsul solid separat în condiții optime din soluția NP industrială a fost supus analizei spectrofotometrice de absorbție în infraroșu. Din spectrul IR (figura 18) s-au stabilit frecvențele de vibrație ale grupării  $\text{SO}_4^{2-}$  și a grupării  $\text{OH}^-$  din apa de cristalizare (tabelul 33).

Datele obținute arată că produsul separat din soluția industrială NP este un sulfat de calciu cu apă de cristalizare și i se poate atribui formula  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Datele din tabelul 33 sunt în concordanță cu datele existente în literatura de specialitate [325 - 330].

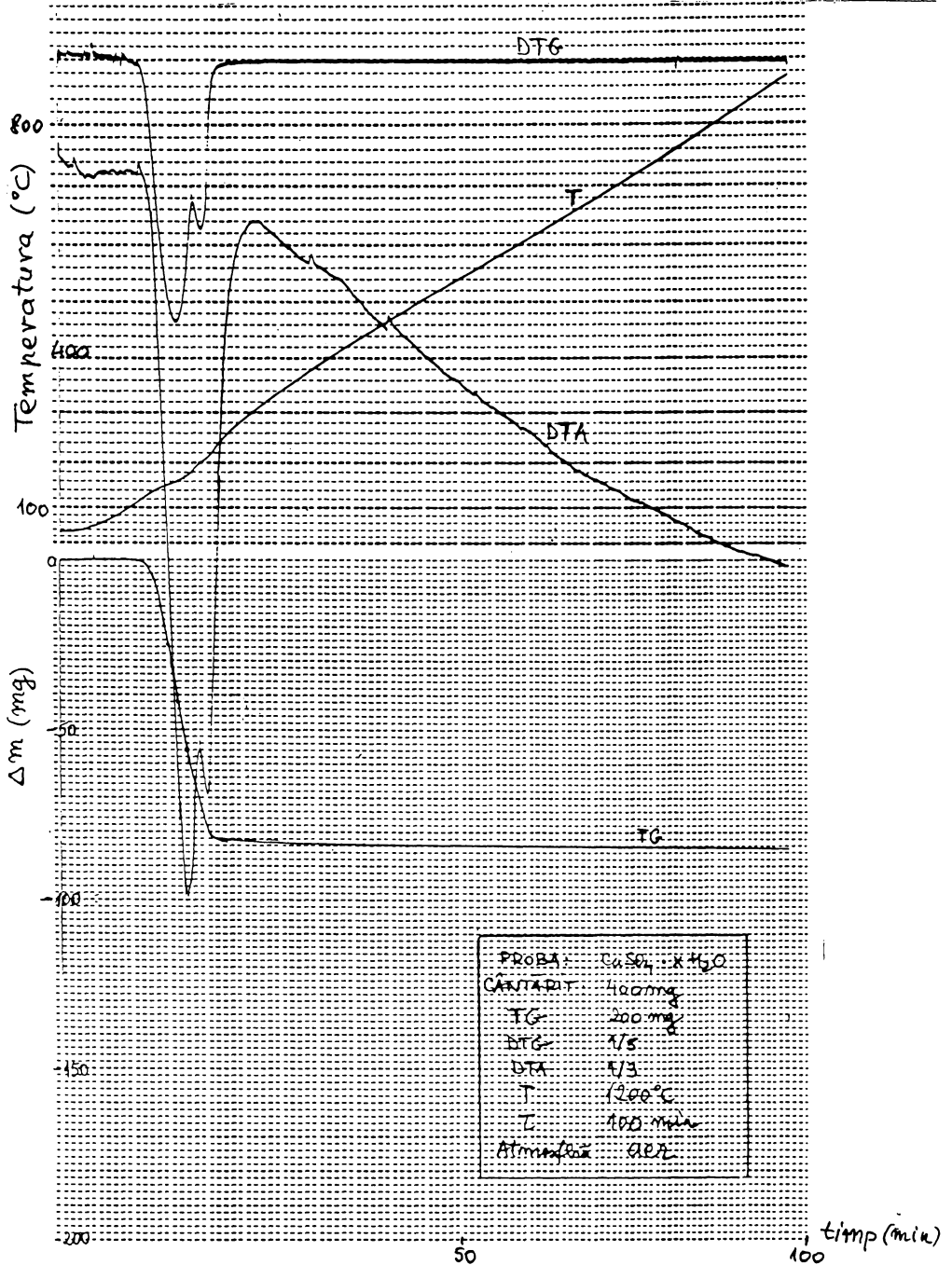


Figura 15 - Curbele T, TG, DTA și DTG pentru sulfatul de calciu separat din soluțiile NP industriale (condiții optime)

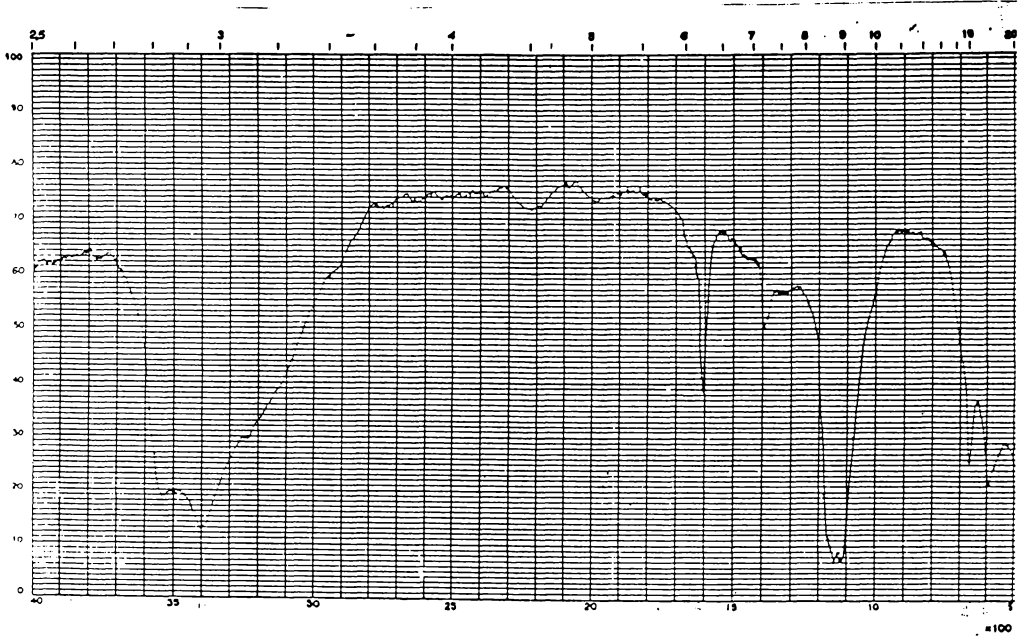


Figura 16 - Spectrul IR pentru sulfatul de calciu separat din soluția industrială NP (condiții optime)

Tabelul 33 - Frecvențele de vibrație ale grupării  $\text{SO}_4^{2-}$  și a grupării  $\text{OH}^-$  din apa de cristalizare pentru produsul separat din soluția industrială NP (condiții optime)

Gruparea	Număr de undă ( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipul de vibrație
$\text{SO}_4^{2-}$	450 (m)	Vibrație de valență (v)
	600 (m)	Vibrație de valență (v)
	670 (m)	Vibrație de valență (v)
	1105 (i)	Vibrație de valență (v)
	1140 (i)	Vibrație de valență (v)
$\text{OH}^-$ din apa de cristalizare	1610 (i)	Vibrație de deformare în plan ( $\delta$ )
	3400 (i)	Vibrație de valență (v)



## B. Neutralizarea soluției NP

Neutralizarea soluțiilor NP este faza cea mai importantă a procesului tehnologic, întrucât ea determină compoziția și raportul dintre elementele nutritive din soluțiile de bază NP și NPK folosite la obținerea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente. Pentru fiecare compoziție a soluției NP este necesar să se stabilească condițiile optime ale procesului de neutralizare.

Cercetările de laborator au urmărit stabilirea condițiilor optime ale procesului de obținere a soluției de bază NPK, prin neutralizarea cu amoniac și carbonat de potasiu a soluției NP similară cu cea din tabelul 32, dar fără conținut de calciu.

### a. Modul de lucru

Un volum bine determinat de soluție NP s-a neutralizat cu carbonat de potasiu și cu amoniac (25%) sub continuă agitare la temperatura obișnuită. Masei de reacție i s-a determinat pH-ul la diferite raporturi (masice și molare)  $K_2O : P_2O_5$  și  $N_{NH_3} : P_2O_5$ .

Pentru determinarea pH-lui masei de reacție s-a utilizat un pH-metru Radiometer Copenhagen.

### b. Studii asupra neutralizării soluțiilor NP [71]

Pentru a stabili condițiile optime ale procesului de neutralizare în vederea obținerii unor soluții NPK cu un raport bine definit între macroelemente, cu concentrație maximă în elementele nutritive și cu stabilitate bună în timp, s-au studiat mai multe variante privind modul și ordinea de utilizare a amoniacului, carbonatului de potasiu și ureei.

Întrucât în procesul de neutralizare a soluțiilor NP cu carbonat de potasiu și amoniac are loc variația pH-lui masei de reacție, cercetările efectuate au urmărit dependența pH-lui masei de reacție de raportul  $K_2O : P_2O_5$ , respectiv de raportul  $N_{NH_3} : P_2O_5$ .

Datele experimentale privind dependența pH-lui masei de reacție de raportul  $N_{NH_3} : P_2O_5$ , sunt redată în figurile 17 - 19, iar pentru soluția NP după eliminarea calciului (tabelul 32) în figurile 17 și 18.

Datele experimentale privind dependența pH-lui masei de reacție de raportul  $K_2O : P_2O_5$ , sunt prezentate în figurile 20 - 22.

Din datele experimentale se constată o dependență bine definită și caracteristică între pH-ul masei de reacție și raportul  $K_2O : P_2O_5$ , respectiv între pH-ul masei de reacție și raportul  $N_{NH_3} : P_2O_5$ .

- **Varianta a** - Soluția NP în prima fază s-a neutralizat cu amoniac (25%) până la un raport masic  $N_{NH_3} : P_2O_5 = 0,28$ , ceea ce corespunde la un  $pH \cong 0,7$  al masei de reacție. Soluția în continuare s-a neutralizat cu carbonat de potasiu (figura 17 curba 1).

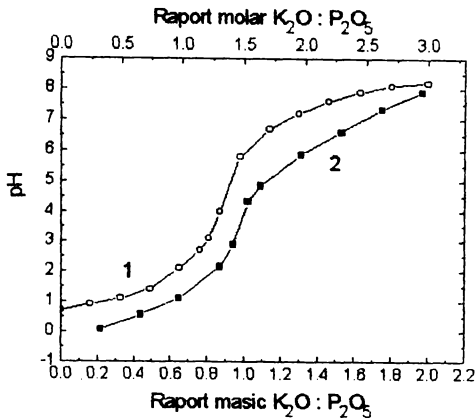


Figura 17 - Dependenta pH-ului masei de reacție de raportul  $K_2O : P_2O_5$ , pentru o soluție NP (tabelul 32) neutralizată în prealabil cu amoniac ( $N_N : P_2O_5 = 0,46 : 1$ )  
[1 - soluție NP fără conținut de calciu; 2 - soluție NP (tabelul 32)]

Din aceste date se constată că odată cu creșterea raportului  $K_2O : P_2O_5$  are loc o variație a pH-ului masei de reacție. Până la  $pH \cong 2$ , respectiv raport masic  $\cong 0,65$  (molar  $\cong 1$ ), se constată o creștere lentă a pH-ului. În domeniul de  $pH = 2,0 - 7,2$ , creșterea este bruscă, iar de la  $pH > 7,2$  din nou o creștere lentă. Soluția NPK este limpede și prezintă stabilitate în timp.

În mod aproape similar s-a prelucrat și soluția NP obținută după eliminarea calciului (tabelul 32), amoniacul adăugându-se corespunzător doar acidului azotic din sistem. Datele experimentale obținute sunt prezentate în figura 17 (curba 2).

Dependenta pH-ului masei de reacție de raportul  $K_2O : P_2O_5$ , are o alură asemănătoare soluției NP fără calciu (curba 1), cu deosebirea că prezintă o deplasare în sensul creșterii valorii raportului  $K_2O : P_2O_5$  datorită existenței acidului sulfuric în sistem. De asemenea, în sistem, în procesul de neutralizare cu amoniac (25%) și carbonat de potasiu, apare un precipitat format din compuși ai calciului și fierului. După filtrarea impurităților precipitate se obține o soluție limpede cu un raport bine definit între macroelemente.

- **Varianta b** - Soluția NPK în prima etapă s-a neutralizat cu amoniac (25%) până la raport masic  $N_{NH_3} : P_2O_5 = 0,28$  ( $pH = 0,7$ ), s-a adăugat uree corespunzător raportului masic  $N_{NH_2} : P_2O_5 = 1,5 : 1$  (când pH-ul devine  $pH \cong 2,2$ ) și apoi s-a neutralizat cu carbonat de potasiu. Datele experimentale sunt redată în figura 18 (curba 1).

Creșterea valorii pH-ului de la  $pH \cong 0,7$  la  $pH \cong 2,2$  după adăugarea ureei se datorează legării acidului azotic liber sub formă de azotat de uree. Se constată și în acest caz o variație a pH-ului masei de reacție în funcție de raportul  $K_2O : P_2O_5$ .

Această variație este lentă până la raport masic  $K_2O : P_2O_5 \cong 0,65$ , devine rapidă în domeniul de  $pH = 2,6 - 6,4$  (corespunzător unei variații restrânse a raportului  $K_2O : P_2O_5$ ), iar de la  $pH > 6,4$  din nou lentă. Soluțiile obținute la diferite valori ale  $pH$ -lui sunt limpezi și în condițiile date se pot obține soluții NP cu conținut maxim în substanța activă.

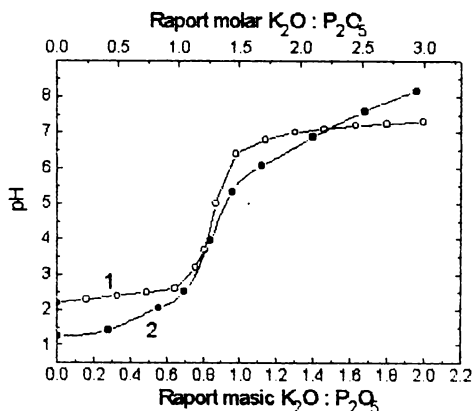


Figura 18 - Dependența  $pH$ -ului masei de reacție de raportul  $K_2O : P_2O_5$ , pentru o soluție NP (tabelul 32) neutralizată în prealabil cu amoniac și tratată apoi cu uree ( $N_N : N_{NH_2} : P_2O_5 = 0,46 : 1,5 : 1$ )  
[1 - soluție NP fără conținut de calciu; 2 - soluție NP (tabelul 32)]

În mod similar s-a supus procesului de neutralizare soluția NP obținută după eliminarea calciului (tabelul 32). Datele experimentale obținute sunt redată în figura 18 (curba 2).

Dependența  $pH$ -ului masei de reacție de raportul  $K_2O : P_2O_5$  are o alură asemănătoare cu cea din figura 17 (curba 2).  $pH$ -ul masei de reacție după neutralizare cu amoniac (25%) și adaos de uree este  $pH \cong 1,25$ , iar variația  $pH$ -ului la creșterea raportului  $K_2O : P_2O_5$  este aproape similară cu variația corespunzătoare soluției NP fără conținut de calciu (curba 1).

- **Varianta c** - În soluția NP s-a introdus la început uree până la raportul masic  $N_{NH_2} : P_2O_5 = 1,5 : 1$ , apoi s-a neutralizat cu amoniac (25%) până la raport masic  $N_{NH_2} : P_2O_5 = 0,28 : 1$  și în continuare s-a neutralizat cu carbonat de potasiu, urmărindu-se dependența  $pH$ -ului masei de reacție de raportul  $K_2O : P_2O_5$ . Datele experimentale sunt redată în figura 19.

La adăugarea ureei, din sistem se separă azotatul de uree (datorită solubilității mici a acestuia). În cursul neutralizării cu amoniac ( $pH = 1,5$ ) cristalele formate se redizolvă total, ceea ce se explică prin transformarea acidului azotic în azotat de amoniu, determinând astfel și redizolvarea azotatului de uree. În

procesul de neutralizare a masei de reacție cu carbonat de potasiu, de asemenea se constată o variație a pH-ului masei de reacție. pH-ul crește lent cu mărirea raportului  $K_2O : P_2O_5$  până la raport masic  $K_2O : P_2O_5 \cong 1$ , creșterea devine bruscă în domeniul raportului masic  $K_2O : P_2O_5 = 1 - 1,3$  și din nou lentă la raport masic  $K_2O : P_2O_5 > 1,5$ .

Din soluțiile NPK cu raport masic  $K_2O : P_2O_5 = 1 - 1,3 : 1$  în timp se separă o fază cristalină, care se redizolvă prin adăugare de apă. Aceasta însă determină o micșorare a conținutului de substanță activă din sistem. Restul soluțiilor obținute, la diferite valori ale raporturilor  $K_2O : P_2O_5$  sunt limpezi și stabile în timp.

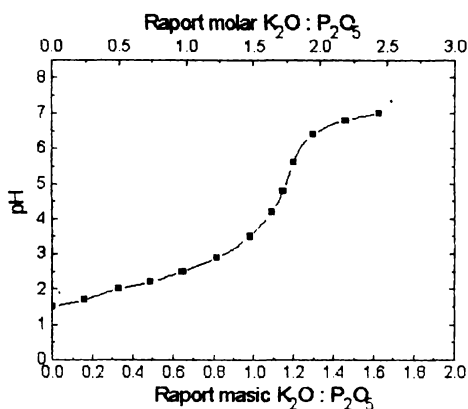


Figura 19 - Dependenta pH-ului masei de reacție de raportul  $K_2O : P_2O_5$ , pentru o soluție NP tratată cu uree și neutralizată în prealabil cu amoniac ( $N_N : N_{NH_2} : P_2O_5 = 0,46 : 1,5 : 1$ )

- **Varianta d** - Soluția NP s-a neutralizat cu carbonat de potasiu până la raport masic  $K_2O : P_2O_5 = 1,33 : 1$  ( $pH \cong 1,8$ ), apoi cu amoniac (25%) urmărindu-se dependența pH-ului masei de reacție de raportul masic  $N_{NH_3} : P_2O_5$ . Datele experimentale sunt prezentate în figura 20.

pH-ul masei de reacție crește cu creșterea raportului masic  $N_{NH_3} : P_2O_5$ , alura curbei prezentând o inflexiune la un raport  $N_{NH_3} : P_2O_5 \cong 0,10$  și  $pH \cong 5$ , după care urmează un palier aproximativ orizontal. În toate cazurile s-au obținut soluții limpezi, stabile în timp.

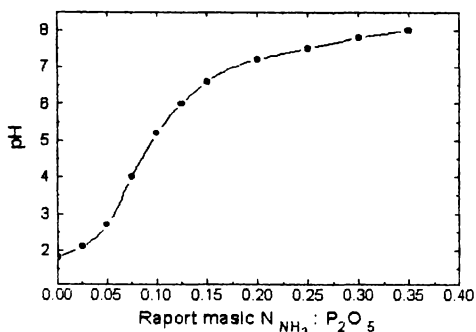


Figura 20 - Dependenta pH-ului masei de reactie de raportul  $N_{NH_3} : P_2O_5$  pentru o solutie NP neutralizata in prealabil cu carbonat de potasiu ( $N_{NO_3} : P_2O_5 : K_2O = 0,2 : 1 : 1,33$ )

- **Varianta e** - Solutia NP s-a neutralizat in prima etapa cu carbonat de potasiu pana la raport masic  $K_2O : P_2O_5 = 1,33 : 1$  ( $pH \cong 1,8$ ), apoi s-a adaugat uree corespunzator raportului masic  $N_{NH_2} : P_2O_5 = 1,5 : 1$  ( $pH = 2,7$ ) si apoi s-a neutralizat cu amoniac (25%) urmarindu-se dependenta pH-ului masei de reactie de raportul masic  $N_{NH_3} : P_2O_5$ . Datele experimentale sunt prezentate in figura 21.

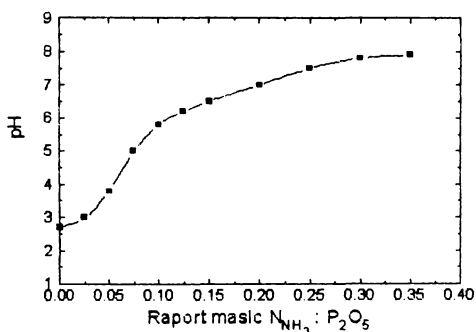


Figura 21 - Dependenta pH-ului masei de reactie de raportul  $N_{NH_3} : P_2O_5$  pentru o solutie NP neutralizata in prealabil cu carbonat de potasiu si tratata apoi cu uree ( $N_{NO_3} : N_{NH_2} : P_2O_5 : K_2O = 0,2 : 1,5 : 1 : 1,33$ )

pH-ul masei de reacție crește cu creșterea raportului masic  $N_{NH_3}:P_2O_5$ , alura curbei prezentând o inflexiune la un raport  $N_{NH_3}:P_2O_5 \cong 0,08$  și la  $pH \cong 4,5$  după care urmează un palier aproximativ orizontal. Soluțiile obținute la valori de  $pH \geq 7$  sunt limpezi și stabile în timp.

- **Varianta f** - În soluția NP s-a introdus uree până la un raport masic  $N_{NH_2}:P_2O_5 = 1,5 : 1$ . Masa de reacție s-a neutralizat cu carbonat de potasiu până la un raport masic  $K_2O : P_2O_5 = 1,33 : 1$  și apoi cu amoniac (25%), urmărindu-se dependența pH-lui masei de reacție de raportul masic  $N_{NH_3}:P_2O_5$ . Datele experimentale sunt prezentate în figura 22.

Din datele experimentale rezultă o dependență caracteristică a pH-lui masei de reacție de raportul masic  $N_{NH_3}:P_2O_5$ . El crește cu mărirea raportului până la  $N_{NH_3}:P_2O_5 \cong 0,2$  și apoi tinde către o valoare constantă ( $pH \cong 7$ ). Soluțiile obținute la raport masic  $N_{NH_3}:P_2O_5 \geq 0,25$  sunt limpezi și stabile în timp.

La adăugarea ureei, din sistem se separă azotatul de uree. Acesta persistă în formă cristalină în procesul de neutralizare a masei de reacție cu carbonat de potasiu și se dizolvă total în timpul neutralizării masei de reacție cu amoniac la  $pH > 6,8$  (raport masic  $N_{NH_3}:P_2O_5 \cong 0,25$ ).

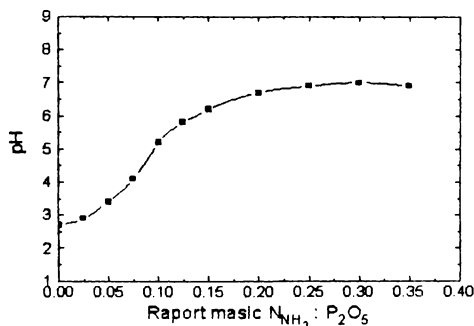


Figura 22 - Dependența pH-lui masei de reacție de raportul  $N_{NH_3}:P_2O_5$  pentru o soluție NP tratată cu uree și neutralizată apoi cu carbonat de potasiu ( $N_{NO_3}:N_{NH_2}:P_2O_5:K_2O=0,2:1,5:1:1,33$ )

Compoziția chimică a soluțiilor NPK obținute prin neutralizarea soluțiilor NP în diferite variante, raportată la condițiile optime este prezentată în tabelul 34.

Tabelul 34 - Compoziția soluțiilor obținute în diferite variante, la parametrii optimi

Nr. crt.	Varianta	pH	Conținutul, (%)			Raport masic N : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : K <sub>2</sub> O
			N	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	
1.	a	7,3	4,5	9,7	12,9	0,46 : 1 : 1,33
2.	b	7,0	14,5	7,4	9,9	1,96 : 1 : 1,33
3.	c	6,5	14,5	7,4	9,9	1,96 : 1 : 1,33
4.	d	7,8	4,3	9,6	12,8	0,5 : 1 : 1,33
5.	e	8,2	14,7	7,35	9,8	2 : 1 : 1,33
6.	f	7,0	14,7	7,35	9,8	2 : 1 : 1,33

Neutralizarea soluțiilor NP cu amoniac (25%) în prima fază și cu carbonat de potasiu în a doua fază, determină în final existența în sistem a carbonatului de potasiu. În aceste condiții, după adăugarea microelementelor poate să apară modificarea solubilității în sistem.

Neutralizarea soluțiilor NP cu carbonat de potasiu în prima fază și cu amoniac (25%) în faza a doua, determină o transformare totală a carbonatului de potasiu în alte săruri și eliminarea din sistem a dioxidului de carbon format. Acest lucru presupune conducerea cu multă precauție a procesului de neutralizare, în vederea evitării spumării masei de reacție [311].

Prin urmare este indicat ca soluția NP să fie neutralizată la început cu carbonat de potasiu și în final cu amoniac (25%) până la pH-ul și raporturile optime.

În consecință, soluțiile NP pot substitui cu succes acidul fosforic și azotatul de amoniu, în procesul de obținere a soluțiilor de bază NPK necesare fabricării îngrășămintelor complexe lichide cu microelemente.

Datele experimentale obținute privind modul de adăugare și succesiunea proceselor de neutralizare cu carbonat de potasiu și amoniac (25%) a soluțiilor NP, au permis să se stabilească condițiile optime ale procesului de obținere a soluțiilor NPK plecând de la soluții NP. Aceste condiții sunt:

- succesiunea proceselor: adaos de uree, neutralizarea soluției NP în prima fază cu carbonat de potasiu, urmată de neutralizare cu amoniac (25%);

- pH-ul masei de reacție = 7,0 - 7,5;

- raport masic  $N_{\text{NH}_2} : P_2O_5 = 1,5 : 1$ ;

- raport masic  $K_2O : P_2O_5 = 1,33 : 1$ ;

- raport masic  $N_{\text{NH}_3} : P_2O_5 = 0,3 : 1$ .

În aceste condiții optime se obține o soluție NPK stabilă în timp și cu concentrație maximă în macroelemente, corespunzător raportului masic  $N : P_2O_5 : K_2O = 2 : 1 : 1,33$  și a unui conținut în substanță activă de 31,85%.

## CAPITOLUL V

### STUDIUL PROCESULUI DE OBTINERE A SOLUTIILOR CU MICROELEMENTE PRIN PRELUCRAREA ACIDA A UNOR DESEURI INDUSTRIALE

#### 1. Generalități

Sursele de microelemente prezintă o deosebită importanță pentru realizarea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente. Într-o serie de ramuri ale economiei naționale rezultă deșeuri cu conținut de microelemente, a căror concentrație depinde de natura deșeurii. Recuperarea elementelor utile din aceste deșeuri constituie o problemă deosebit de importantă.

Având în vedere că microelementele trebuie să se găsească într-o formă solubilă în îngrășământul lichid, cercetările au urmărit obținerea unor soluții de azotați sau sulfați ai microelementelor, prin prelucrarea acidă a unor deșeuri (zgurile de bronz, zgura din procesul de obținere a zincului, deșeuri de baterii).

Aceste soluții cu conținut de microelemente pot fi folosite direct în procesul de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente.

#### 2. Studiul procesului de prelucrare acidă a zgurilor de bronz [331]

##### a. Modul de lucru

Zgura de bronz (tabelul 35) s-a tratat cu acid (sulfuric sau azotic) de concentrație determinată, la o temperatură dată, sub continuă agitare. Masa de reacție a fost supusă filtrării. În filtrat s-a determinat conținutul în zinc și cupru.

Conținutul de cupru și zinc s-a determinat polarografic la  $\text{pH} = 0,5$  în mediu de  $\text{HCl}$  1n [332].

Tabelul 35 - Compoziția medie a zgurii de bronz

Componente	Cupru	Zinc	Plumb	Mangan	Fier
%	70 - 75	5 - 10	1,5 - 2,5	0,01 - 0,03	0,4 - 2,2

##### b. Gradul de recuperare al cuprului și zincului

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de recuperare a cuprului și zincului din zgura de bronz, s-a studiat influența diferiților factori (natura acidului, concentrația acidului, temperatură și timp) asupra gradului de recuperare al zincului și cuprului.



*- Natura și concentrația soluțiilor de acizi*

În procesul de recuperare al cuprului și zincului din zgura de bronz s-au utilizat soluții de acid sulfuric sau acid azotic. Datele experimentele privind influența naturii și concentrației acidului utilizat, asupra gradului de recuperare al cuprului și zincului sunt redată în figurile 23 și 24.

Din datele experimentale rezultă că gradul de recuperare depinde de concentrația acizilor folosiți.

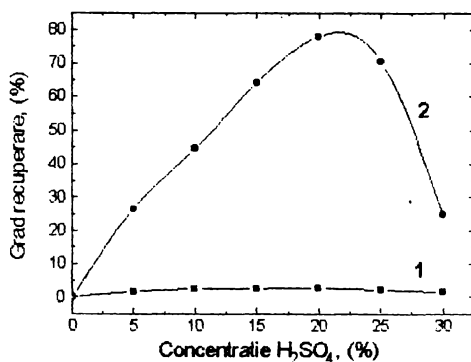


Figura 23 - Influența concentrației acidului sulfuric asupra gradului de recuperare al cuprului (curba 1) și zincului (curba 2), la 80°C și timp de reacție 60 min.

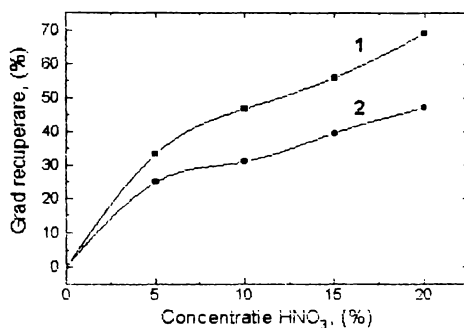


Figura 24 - Influența concentrației acidului azotic asupra gradului de recuperare al cuprului (curba 1) și zincului (curba 2), la 80°C și timp de reacție 60 min.

În cazul acidului sulfuric (figura 23) gradul de recuperare al cuprului (în absența aerului) este foarte mic și practic nu depinde de concentrația acidului

sulfuric. În schimb, gradul de recuperare al zincului depinde de concentrația acidului sulfuric, crește odată cu mărirea concentrației, trecând printr-un maxim (20%  $H_2SO_4$ ) și apoi scade. Prin urmare, are loc, practic, un proces de extragere selectivă a zincului, realizându-se un grad maxim de recuperare ( $\cong 80\%$ ) la o concentrație de 20%  $H_2SO_4$ .

În cazul acidului azotic (figura 24) gradul de recuperare crește odată cu creșterea concentrației acidului azotic, gradul de recuperare al cuprului fiind mai mare decât al zincului la o concentrație dată de acid azotic. În acest caz rezultă o soluție de azotați, soluție ce poate fi utilizată ca atare.

- *Temperatura* - Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de recuperare al cuprului și zincului, prin tratarea zgurii cu acid sulfuric, sunt prezentate în figura 25.

Din aceste date rezultă că gradul de recuperare al cuprului este foarte mic și practic nu depinde de temperatură. Gradul de recuperare al zincului crește liniar cu creșterea temperaturii. Din punct de vedere practic considerăm că temperatura de  $80^\circ C$  este optimă.

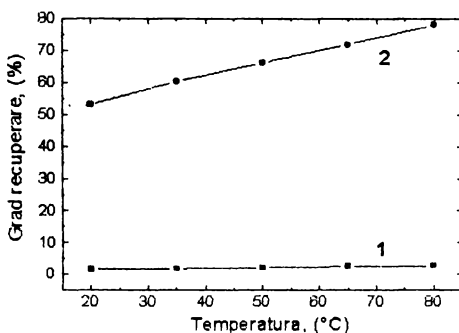


Figura 25 - Influența temperaturii asupra gradului de recuperare al cuprului (curba 1) și zincului (curba 2), pentru  $H_2SO_4$  20% și timp de reacție 60 min.

Se observă din figura 25, dependența liniară a gradului de recuperare de temperatură. Expresiile matematice ale acestei dependențe, valabile pentru  $t \in [20 - 80^\circ C]$ , sunt:

$$\alpha_{(Cu, \%)} = 1,17 + 0,02 \cdot t(^{\circ}C) \quad (1) \quad (R = 0,99352)$$

$$\alpha_{(Zn, \%)} = 45,4 + 0,4 \cdot t(^{\circ}C) \quad (2) \quad (R = 0,99923)$$

Se obține din pantele celor două drepte:

$$\frac{d\alpha_{Zn}}{dt} = 200 \cdot \frac{d\alpha_{Cu}}{dt} \quad (3)$$

unde:  $\frac{d\alpha_{Zn}}{dt}$  - viteza de variație cu temperatura a gradului de recuperare a zincului;

$\frac{d\alpha_{Cu}}{dt}$  - viteza de variație cu temperatura a gradului de recuperare a cuprului

Deci viteza de variație cu temperatura a gradului de recuperare este pentru zinc de 200 ori mai mare decât pentru cupru.

- *Timpul* - Datele experimentale privind dependența gradului de recuperare al zincului și cuprului de timpul procesului de tratare a zgurii cu acid sulfuric, sunt redată în figura 26.

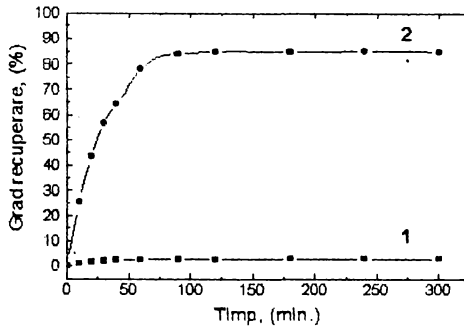


Figura 26 - Influența timpului asupra gradului de recuperare al cuprului (curba 1) și zincului (curba 2), la 20°C și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%

Din aceste date, rezultă că gradul de recuperare al zincului crește cu mărirea timpului procesului, tinzând către o valoare constantă la un timp  $\tau > 90$  min. Gradul de recuperare al cuprului, practic nu depinde de durata procesului, el fiind foarte mic.

Condițiile optime ale procesului de recuperare al cuprului și zincului din zgura de bronz sunt:

- în cazul tratării cu acid sulfuric: concentrația acidului 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperatura 80°C, durata procesului 60 minute, când se realizează un grad de recuperare al zincului de aprox. 80%. Aceste condiții permit separarea practic selectivă a zincului sub formă de sulfat, soluția acidă obținută având compoziția din tabelul 36.

- în cazul utilizării acidului azotic: concentrația acidului 20%  $\text{HNO}_3$ , temperatura  $20^\circ\text{C}$ , durata procesului 60 minute, când se realizează un grad de recuperare al zincului de aprox. 45% și al cuprului de aprox. 65%. Se obține o soluție de azotați, a cărei compoziție este prezentată în tabelul 37.

Atât soluția acidă de sulfat (tabelul 36), cât și soluția acidă de azotați (tabelul 37) pot fi utilizate ca atare în procesul de obținere al îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente.

Tabelul 36 - Compoziția soluției acide de la prelucrarea zgurii de bronz cu acid sulfuric 20%, la  $80^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{min}$ .

Compoziții	Zinc	Cupru	Fier
g/l	60 - 70	12 - 18	10 - 14

Tabelul 37 - Compoziția soluției acide de la prelucrarea zgurii de bronz cu acid azotic 20%, la  $20^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{min}$ .

Compoziții	Zinc	Cupru	Fier
g/l	5 - 9	70 - 85	10 - 14

### 3. Studiul procesului de prelucrare acidă a zgurii de zinc [333]

#### a. Modul de lucru

Zgura de la fabricarea zincului (compoziția ei în tabelul 38) s-a tratat sub continuă agitare cu acid azotic de concentrație determinată, la o temperatură dată, raporturi masice zgură : acid determinate. Masa de reacție a fost supusă filtrării. În filtrat s-a determinat prin analiză chimică conținutul în zinc și fier. Conținutul de zinc s-a determinat polarografic (în mediu de  $\text{KCl}$  1M) [332], iar conținutul de fier, complexometric în mediu acid [334].

Tabelul 38 - Compoziția medie a zgurii de zinc de la Coșșa Mică

Compoziții	Zinc	Fier	Plumb	Cupru	Calciu	$\text{SiO}_2$
%	9,3	35	1,8	1	6	14

Conținutul ridicat de calciu și dioxid de siliciu duce la formarea unei mase compacte de sulfat de calciu la tratarea zgurii cu acid sulfuric și de aceea nu s-a studiat recuperarea zincului și fierului prin extracție acidă cu acid sulfuric.

### b. Gradul de recuperare al zincului și fierului

Pentru stabilirea condițiilor optime ale procesului de recuperare al zincului și fierului din zgura de zinc, s-a studiat influența diferiților factori (concentrația acidului azotic, timpul, temperatura, raportul masic zgură : acid) asupra gradului de recuperare al zincului și fierului.

#### - Concentrația acidului azotic

În procesul de recuperare al zincului și fierului din zgura de zinc, s-au utilizat soluții de acid azotic. Datele experimentale privind influența concentrației acidului azotic asupra gradului de recuperare al zincului și fierului sunt redată în figurile 27 și 28.

Din datele experimentale rezultă că gradul de recuperare al zincului crește cu creșterea concentrației acidului azotic (figura 27), iar al fierului (figura 28) nu depinde semnificativ de concentrația acidului azotic.

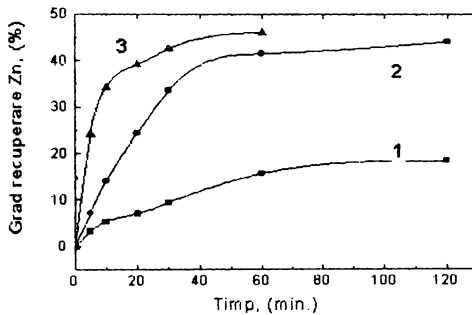


Figura 27 - Variația gradului de recuperare al zincului în funcție de timp la 50°C și raport masic zgură : acid = 1 : 4 (1 - HNO<sub>3</sub> 10%; 2 - HNO<sub>3</sub> 20%; 3 - HNO<sub>3</sub> 30%)

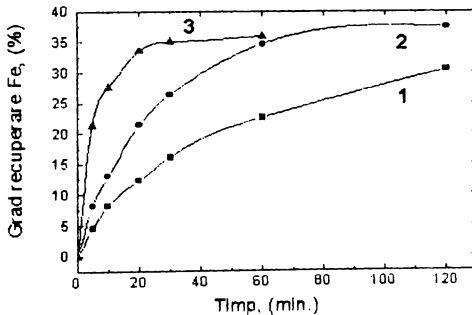


Figura 28 - Variația gradului de recuperare al fierului în funcție de timp la 50°C și raport masic zgură : acid = 1 : 4 (1 - HNO<sub>3</sub> 10%; 2 - HNO<sub>3</sub> 20%; 3 - HNO<sub>3</sub> 30%)

### - Temperatura

Datele experimentale privind influența temperaturii asupra gradului de recuperare al zincului și fierului sunt prezentate în figurile 29 - 32.

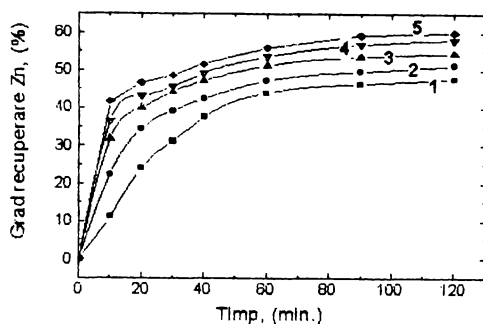


Figura 29 - Influența timpului asupra gradului de recuperare al zincului la concentrație  $\text{HNO}_3$  20%, raport masic zgură : acid = 1 : 4, la diferite temperaturi (1 - 20°C; 2 - 30°C; 3 - 50°C; 4 - 70°C; 5 - 105°C)

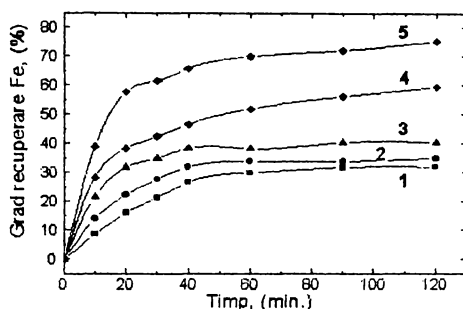


Figura 30 - Influența timpului asupra gradului de recuperare al fierului la concentrație  $\text{HNO}_3$  20%, raport masic zgură : acid = 1 : 4, la diferite temperaturi (1 - 20°C; 2 - 30°C; 3 - 50°C; 4 - 70°C; 5 - 105°C)

Din aceste figuri reiese că gradul de recuperare crește cu temperatura atât în cazul zincului cât și al fierului.

Se constată că gradul de recuperare al zincului crește rapid cu temperatura până la 50°C, în primele 20 minute ale procesului, după care creșterea este mai lentă (figura 29). Curbele grad de recuperare zinc - temperatură arată că în primele 30 minute ale procesului gradul de recuperare crește cu temperatura, după care

creșterea devine mai lentă (figura 31, curbele 1 - 3). După timpi mai mari de 30 de minute se constată o creștere lentă cu temperatura a gradului de recuperare al zincului (figura 31, curbele 4 - 7).

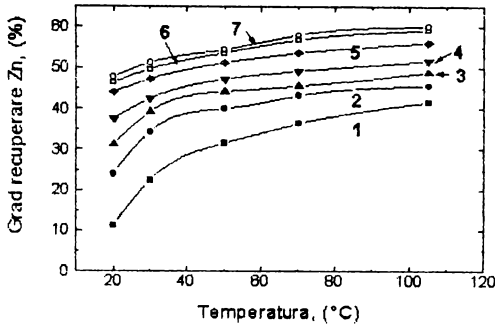


Figura 31 - Variația gradului de recuperare al zincului în funcție de temperatură, la concentrație  $\text{HNO}_3$  20%, raport masic zgură : acid = 1 : 4, la diferite durate ale procesului (1- 10 min; 2- 20min; 3- 30min; 4- 40min; 5- 60min; 6- 90min; 7- 120min)

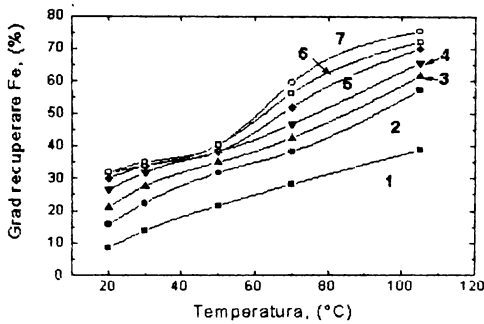


Figura 32 - Variația gradului de recuperare al fierului în funcție de temperatură, la concentrație  $\text{HNO}_3$  20%, raport masic zgură : acid = 1 : 4, la diferite durate ale procesului (1- 10 min; 2- 20min; 3- 30min; 4- 40min; 5- 60min; 6- 90min; 7- 120min)

În schimb, fierul are o comportare inversă față de zinc, deoarece gradul de recuperare crește lent cu temperatura în primele 10 minute ale procesului (figura 32, curba 1), observându-se apoi creșteri mai rapide cu temperatura a gradului de recuperare al fierului pentru temperaturi peste  $50^\circ\text{C}$  și timpi peste 20 minute (figura 32, curbele 2 - 7).

Mărirea temperaturii de la 20 la 105°C determină pentru timpi mai mari de 60 minute o variație cu 13% a gradului de recuperare al zincului și de 40% al fierului.

Întrucât reacția este exotermă, folosind acid azotic de 20%, temperatura crește până la 50°C, astfel că nu este nevoie de suport termic pentru procesele care se desfășoară până la această temperatură.

*- Raportul masic zgură : acid*

Datele experimentale privind influența raportului masic zgură : acid azotic (exprimat ca  $\text{HNO}_3$  67%), sunt reprezentate în figurile 33 și 34.

Din datele prezentate reiese că cel mai bun grad de recuperare se obține la raport masic zgură : acid = 1 : 4.

*- Timpul*

Din toate datele prezentate în figurile 27 - 34, rezultă că gradul de recuperare atât al zincului cât și al fierului crește cu timpul. Se observă o creștere bruscă a gradului de recuperare în prima oră de desfășurare a procesului (în special în primele 20 minute), după care creșterea este lentă până la 60 minute, după care este foarte lentă sau rămâne constantă.

În cazul utilizării acidului azotic de concentrație 30%, după o oră de la începutul desfășurării procesului, soluția se gelifică datorită dizolvării silicaților metalici și polimerizării acidului silicic [335].

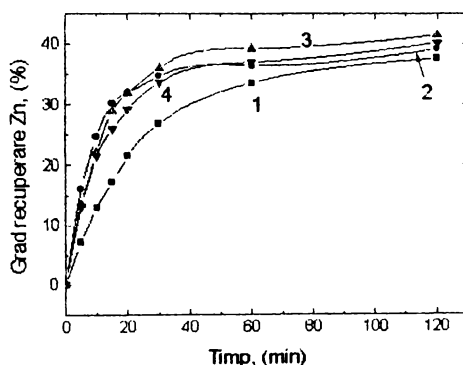


Figura 33 - Dependența gradului de recuperare a zincului de timp, la 50°C și concentrație  $\text{HNO}_3$  20%, pentru diferite rapoarte masice zgură : acid (1 - 1 : 2; 2 - 1 : 3; 3 - 1 : 4; 4 - 1 : 5)



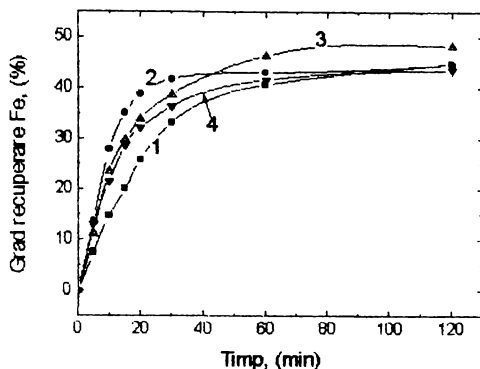


Figura 34 - Dependenta gradului de recuperare a fierului de timp, la 50°C și concentrație HNO<sub>3</sub> 20%, pentru diferite raporturi masice zgură : acid (1 - 1 : 2; 2 - 1 : 3; 3 - 1 : 4; 4 - 1 : 5)

Condițiile optime ale procesului de recuperare a zincului și fierului la tratarea zgurii de zinc cu acid azotic sunt:

- concentrația acidului azotic = 20%;
- durata procesului = 60 minute;
- temperatura = 50°C (considerând că nu este necesar pentru fier un grad mare de extracție);
- raport masic zgură : acid = 1 : 4

În aceste condiții se obține o soluție acidă de azotați, cu conținutul din tabelul 39. După eliminarea plumbului, soluția poate fi utilizată ca sursă pentru microelementele zinc și fier, în procesul de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente.

Tabelul 39 - Compoziția medie a soluției acide de azotați obținută din zgura de zinc tratată în condiții optime

Compoziții	Zinc	Fier	Plumb	Cupru	Calciu
g/l	8 - 10	22 - 23	0,7 - 0,8	0,6 - 0,7	5 - 6

#### 4. Studiul procesului de prelucrare acidă a bateriilor uzate [336 - 338]

##### a. Modul de lucru

Recuperarea zincului și manganului din bateriile uzate (compoziția medie în tabelul 40) s-a făcut în două variante:

- I - concasarea, calcinarea bateriilor uzate, urmată de extracția acidă;
- II - concasarea bateriilor uzate, urmată de extracția acidă.

Calcinarea (2 ore la 400 - 600°C) are ca scop îndepărtarea materialelor combustibile (hârtie, smoală, carton, etc.) și reducerea parțială a oxizilor superiori ai manganului la oxid de mangan(II) -  $MnO$  - care reacționează ușor cu acidul sulfuric.

Bateriile uzate (calciate sau necalcinate) s-au tratat cu acid sulfuric de concentrație determinată, la o temperatură dată, sub continuă agitare. Masa de reacție a fost supusă filtrării. În filtrat s-a determinat polarografic conținutul în zinc și mangan [332] și complexometric conținutul în fier [334].

Tabelul 40 - Compoziția medie a bateriilor uzate

Componentul (%)	Mn	Zn	Insolubile în HCl	Fe
Teoretic	37	12,5	16	1,5
Experimental	30	12	22	1

##### b. Rezultate experimentale

Intrucât recuperarea și valorificarea zincului și manganului din baterii uzate este brevetată [336 - 338] sunt prezentate numai condițiile optime de lucru (tabelul 41) și caracteristicile soluțiilor obținute (tabelele 42 și 43).

Tabelul 41 - Condițiile optime de lucru la tratarea cu acid sulfuric a bateriilor uzate

Concentrație acid sulfuric (%)	20
Raport masic solid / acid 20%	1 / 3,5
Timp de reacție (ore)	2
Temperatura (°C)	80-90

În aceste condiții s-au obținut soluții acide ce au caracteristicile din tabelele 42 și 43.

Aceste soluții pot fi în principal utilizate în vederea recuperării zincului sub formă de oxid de zinc și a manganului sub formă de dioxid de mangan.

Tabelul 42 - Principalele caracteristici ale soluțiilor acide obținute din bateriile uzate calcinate

Nr. crt.	Caracteristica	Valoare	U. M.
1.	Mangan	60 - 110	g / l
2.	Zinc	43 - 65	g / l
3.	Fier	1,5 - 5	g / l
4.	Densitate	1300 - 1500	kg · m <sup>-3</sup>
5.	Raport masic soluție obținută / baterii calcinate	2 : 1	

Tabelul 43 - Principalele caracteristici ale soluțiilor acide obținute din baterii uzate necalcinate.

Nr. crt.	Caracteristica	Valoare	U.M.
1.	Mn	20 - 50	g / l
2.	Zn	15 - 60	g / l
3.	Fe	0,3 - 1	g / l
4.	Densitate	1200 - 1250	kg · m <sup>-3</sup>
5.	Raport masic soluție obținută / baterii inițiale	2 : 1	

Aceste soluții constituie o sursă de zinc și mangan și pot fi utilizate după neutralizarea acidității libere ca sursă de microelemente în procesul de fabricare al îngrășămintelor lichide cu microelemente.

Compoziția soluțiilor obținute în ambele variante depinde de gradul de uzură al bateriilor și tipul de baterii.

Gradul de recuperare al Zn, Mn și Fe (tabelul 44) este mai mare în condițiile în care bateriile uzate sunt supuse calcinării.

Tabelul 44 - Gradul de recuperare al Zn, Mn și Fe din bateriile uzate

Element recuperat	Grad recuperare (%)	
	Baterii calcinate	Baterii necalcinate
Mangan	40 - 73	14 - 34
Zinc	85 - 100	30 - 100
Fier	30 - 100	6 - 20

---

Soluțiile obținute în urma prelucrării acide a unor deșeuri (zgura de bronz, zgura de la fabricarea zincului, bateriile uzate) pot constitui surse importante de microelemente (Zn, Cu, Fe, Mn), unele deficitare pe plan național (Zn, Cu, Mn).

Pentru a putea fi utilizate în procesul de obținere a îngrășămintelor complexe lichide cu microelemente, este necesară neutralizarea acidității libere și eliminarea conținutului de plumb din soluția obținută din zgura de la fabricarea zincului.

## CAPITOLUL VI

### STUDII PRIVIND OBTINEREA COMBINATIILOR COMPLEXE ALE MICROELEMENTELOR

#### 1. Generalități

O fază importantă a procesului de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente o constituie obținerea combinațiilor complexe, solubile în apă, ale microelementelor. Existența în soluția de bază NPK a ionilor fosfat și amoniu, determină formarea fosfaților de metal amoniu, a căror produs de solubilitate este foarte mic. Dacă se introduc în soluția de bază sărurile solubile ale microelementelor, se formează fosfați de metal - amoniu și nu se poate asigura o concentrație corespunzătoare pentru microelementele date (Fe, Cu, Mn, Zn, Co).

Prin urmare este obligatorie obținerea unei soluții în care microelementele să fie complexate, ceea ce asigură concentrația necesară a microelementelor în soluție. Pe de altă parte, complexarea microelementelor existente determină și o stabilitate în timp a îngrășămintelor complexe lichide cu microelemente. Ca agenți de complexare se pot folosi compuși organici (EDTA, NTA, ... - acizi aminopolicarboxilici) sau anorganici (pirofosfați, tripolifosfați, ... - polifosfați liniari).

#### 2. Studii privind obținerea complexșilor anorganici

Cercetările de laborator au urmărit valorificarea zincului și manganului din soluțiile de sulfați rezultate la prelucrarea cu acid sulfuric a bateriilor uzate [336 - 338]. În acest sens s-au studiat sistemele sulfat de zinc/mangan - piro-/tripolifosfat de sodiu - apă în vederea stabilirii condițiilor de obținere a complexșilor stabili ai zincului și manganului.

##### a. Modul de lucru

Pentru stabilirea tipurilor de complexși ce se formează în sistemele studiate s-au utilizat două metode:

- Variația pH-ului masei de reacție de raportul molar  $M : L$  sau  $L : M$  ( $M$  - zinc sau mangan,  $L$  - ligand). Într-un volum bine definit de soluție, de o concentrație determinată de sulfat de zinc sau sulfat de mangan, s-au introdus cantități cunoscute de soluție a agentului de complexare de concentrație bine determinată. Procedul s-a repetat și invers. S-a măsurat pH-ul soluțiilor obținute.

S-au efectuat studii și asupra soluțiilor de sulfat de zinc sau sulfat de mangan, cu conținut de sulfat de potasiu, uree, respectiv sulfat de potasiu și uree.

- Metoda variațiilor continue, care constă în amestecarea a două soluții A și B (tabelul 45) de compoziție bine determinată într-un raport bine definit (tabelul 46). Soluțiile obținute s-au termostatat 24 ore la 25°C în vederea stabilirii echilibrelor. În continuare s-a măsurat pH-ul și conductanța soluțiilor. Dacă din sistem s-a separat fază solidă, s-a determinat conținutul de zinc sau mangan al soluției.

Tabelul 45 - Volumele de soluție utilizate în metoda variațiilor continue

Nr. crt.	Soluția A (cm <sup>3</sup> )	Soluția B (cm <sup>3</sup> )	$x = V_A / (V_A + V_B)$
1.	0	100	0
2.	10	90	0,1
3.	20	80	0,2
4.	30	70	0,3
5.	40	60	0,4
6.	50	50	0,5
7.	60	40	0,6
8.	70	30	0,7
9.	80	20	0,8
10.	90	10	0,9
11.	100	0	1

Tabelul 46 - Conținutul soluțiilor A și B utilizate în metoda variațiilor continue

Nr. crt.	Raport molar de combinare	Soluția A	Soluția B
1.	4 : 1	0,002M - metal 0,002M - ligand	0,006M - metal
2.	3 : 1	0,002M - metal 0,002M - ligand	0,004M - metal
3.	2 : 1	0,003M - metal 0,003M - ligand	0,003M - metal
4.	3 : 2	0,002M - metal 0,004M - ligand	0,004M - metal
5.	1 : 1	0,003M - metal 0,006M - ligand	0,003M - metal
6.	1 : 2	0,006M - metal 0,006M - ligand	0,006M - ligand

În vederea stabilirii condițiilor de obținere a complexilor stabili ai zincului și manganului, s-a utilizat metoda seriilor izomolare. Pentru studiu s-au folosit

soluții de sulfat de zinc, respectiv mangan și soluții de pirofosfat de sodiu, respectiv tripolifosfat de sodiu de concentrații bine definite, sub limita de saturație la 25°C. La soluțiile obținute s-a măsurat pH-ul și conductanța și s-a determinat conținutul în zinc, respectiv mangan.

Conținutul de zinc sau mangan s-a determinat complexometric [334]. pH-ul soluțiilor s-a măsurat cu un pH-metru CG 841 SCHOTT, iar conductanța cu un conductoscop Methrom Herisau E 365 B. Măsurătorile s-au efectuat la 25°C.

*A. Studii asupra formării complexilor în sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă [339, 340]*

**a. Date experimentale**

Datele experimentale referitoare la formarea complexilor în sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă sunt prezentate în figurile 35 - 38.

Se observă că sulfatul de potasiu, ureea și amestecurile lor nu au nici o influență asupra alurei curbei ce exprimă dependența pH-lui de raportul molar L : Zn (figura 35) și respectiv Zn : L (figura 36). În ambele figuri sunt puse în evidență câte două inflexiuni:

- una mai pronunțată, la raport molar L : Zn  $\cong$  0,5 (figura 35) și Zn : L  $\cong$  2 (figura 36);
- a doua mai puțin pronunțată, la raporturile L : Zn  $\cong$  2 și respectiv Zn : L  $\cong$  0,5.

Între cele două inflexiuni, există un palier la pH  $\cong$  8,4 (mai scăzut în prezența sulfatului de potasiu). În sistem se formează fază solidă la raport molar L/Zn < 1,8 (figura 35) și Zn/L > 0,6 (figura 36).

Metoda variațiilor continue permite punerea în evidență a raporturilor de combinare metal : ligand. Dacă în curba ce exprimă dependența unei mărimi măsurabile (pH, conductanță) de x [ $x = V_A / (V_A + V_B)$  - reprezintă fracția molară a soluției A], inflexiunea de pe curba pH-lui sau schimbarea pantei pe curba conductanței este la x = 0,5 atunci se pune în evidență formarea unui complex (dacă în jurul valorii x = 0,5 soluția este limpede - fază lichidă) sau a unui produs solid (dacă în jurul valorii x = 0,5 din sistem se separă fază solidă) [183] cu raportul molar de combinare ce reiese din tabelul 46.

S-a pus în evidență formarea la pH = 6 a unui compus solid cu raport molar de combinare Zn : L = 2 : 1 (figura 37a), respectiv la pH = 9 a unui anion complex cu raport molar de combinare 1 : 2 (figura 37b).

Datele experimentale prezentate în figura 38 arată că pe ambele curbe există inflexiuni la x = 0,7 - 0,75 (figura 38a), x = 0,4 (figura 38b) și respectiv x = 0,25 (figura 38c), ce corespund produsului solid cu raport molar de combinare 2 : 1.

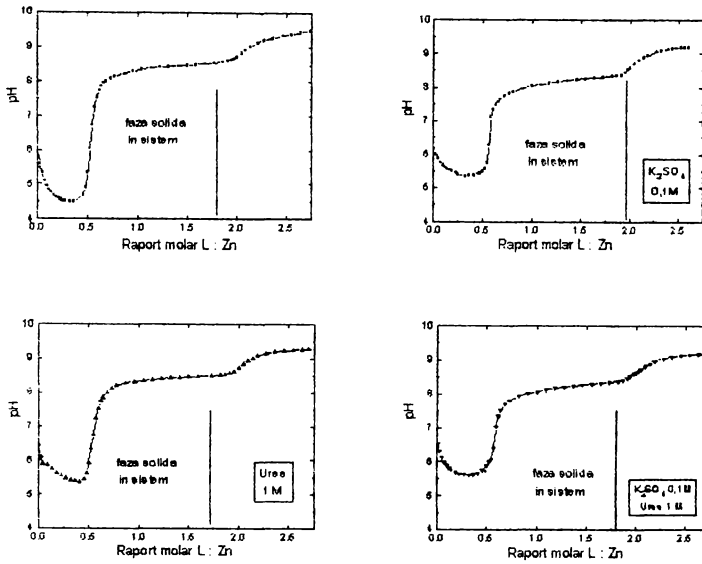


Figura 35 - Dependenta pH-lui de raportul molar L : Zn pentru o soluție de  $ZnSO_4$  0,1M în care se introduce o soluție de  $Na_4P_2O_7$   $2 \cdot 10^{-2}M$

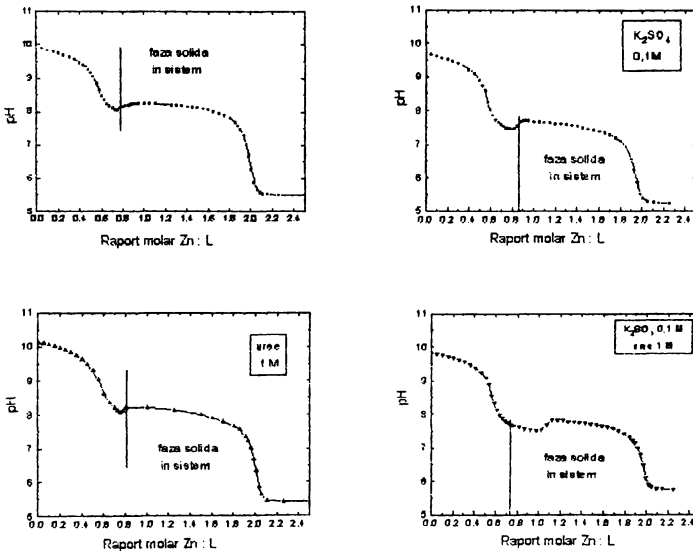


Figura 36 - Dependenta pH-lui de raportul molar Zn : L pentru o soluție de  $Na_4P_2O_7$  0,1M în care se introduce o soluție de  $ZnSO_4$   $2 \cdot 10^{-2}M$



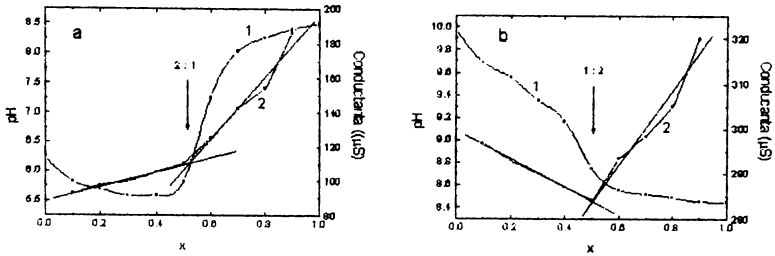


Figura 37 - Dependența pH-ului (1) și a conductanței (2) soluțiilor de fracția molară a soluției A.

[A - amestec  $\text{ZnSO}_4$  0,003M și  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,003M, B -  $\text{ZnSO}_4$  0,003M (figura a); A - amestec  $\text{ZnSO}_4$  0,006M și  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,006M, B -  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,006M (figura b)]

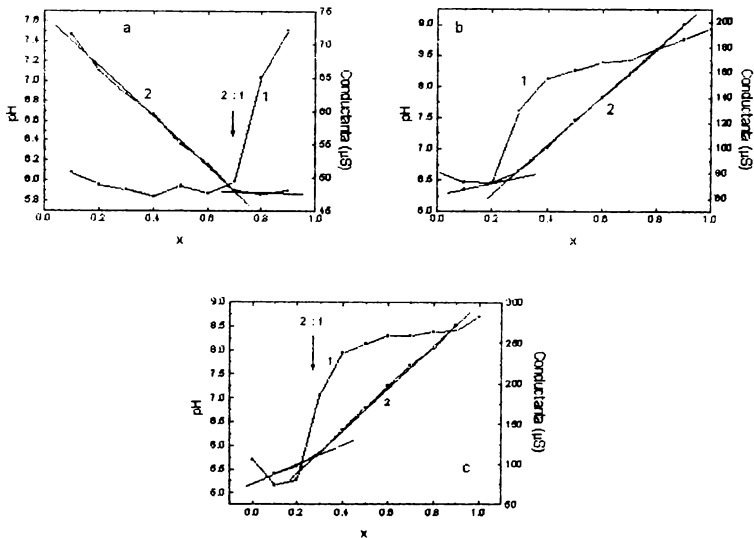


Figura 38 - Dependența pH-ului (1) și a conductanței (2) soluțiilor de fracția molară a soluției A.

[A - amestec  $\text{ZnSO}_4$  0,002M și  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,002M, B -  $\text{ZnSO}_4$  0,006M (figura a); A - amestec  $\text{ZnSO}_4$  0,002M și  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,004M, B -  $\text{ZnSO}_4$  0,004M (figura b); A - amestec  $\text{ZnSO}_4$  0,003M și  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,006M, B -  $\text{ZnSO}_4$  0,003M (figura c)]

Rezultatele obținute prin metoda variațiilor continue arată că între conținutul de zinc din soluție și pH (figura 39), respectiv raport molar  $\text{L} : \text{Zn}$  (figura 40) există o dependență bine definită (pentru soluțiile din care s-a separat fază solidă).

Se observă că în cazul soluțiilor diluate ( $c < 0,006M$ ) faza solidă apare în domeniul de  $pH = 5 - 8$ , conținutul maxim al fazei solide fiind la  $pH = 6,2 - 7,5$  (figura 39). Pentru raport molar  $L : Zn < 1,1$  din sistem se separă fază solidă, conținutul maxim fiind la raport  $0,4 - 0,6$  (figura 40). Soluția este limpede de la  $pH > 8$ , respectiv raport molar  $L : Zn > 1,1$ .

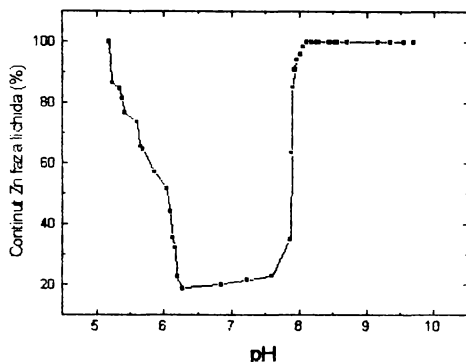


Figura 39 - Dependența de pH a conținutului de zinc din soluțiile diluate ( $c < 0,006M$ ) utilizate în metoda variațiilor continue pentru sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă

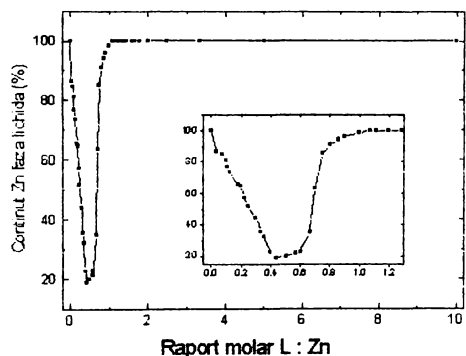


Figura 40 - Dependența de raportul molar  $L : Zn$  a conținutului de zinc din soluțiile diluate ( $c < 0,006M$ ) utilizate în metoda variațiilor continue pentru sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă

Datele experimentale obținute prin metoda seriilor izomolare sunt prezentate în figurile 41 și 42.

Pe baza acestor date s-a stabilit domeniul de pH în care se separă fază solidă (figura 41), domeniu ce depinde de concentrația seriei izomolare. Soluțiile limpezi (fără apariție de fază solidă) se obțin la  $\text{pH} > 8,5$  pentru toate seriile izomolare studiate.

Din graficul dependenței gradului de solubilizare a zincului de fracția molară ( $f$ ) a zincului (figura 42a) rezultă un minim la  $f = 0,66$ , respectiv  $\text{pH} = 5,3 - 6,5$  (figura 46b), ce corespunde unui produs solid cu raport molar  $\text{Zn} : \text{L} = 2 : 1$ . Soluțiile mai diluate ( $0,025\text{M}$  și  $0,05\text{M}$ ) sunt limpezi pentru  $f = 0 - 0,5$  ( $\text{pH} > 9$ ), iar soluțiile mai concentrate ( $0,1\text{M}$  și  $0,2\text{M}$ ) pentru  $f = 0 - 0,35$  ( $\text{pH} > 8,3$ ).

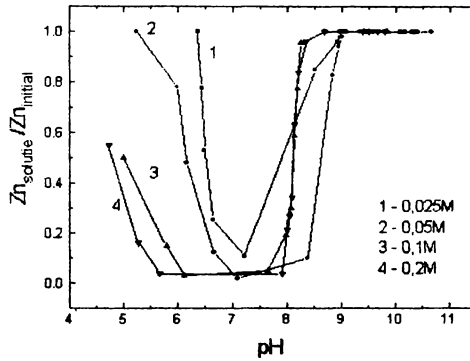


Figura 41 - Dependența gradului de solubilizare al zincului de pH pentru diferite serii izomolare în sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă

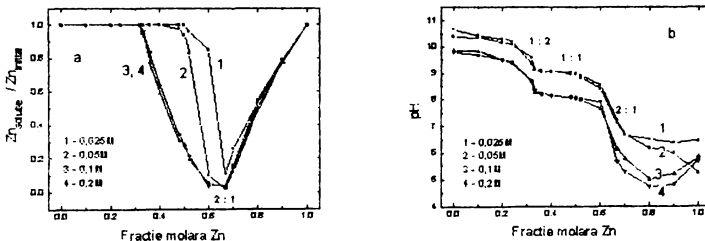


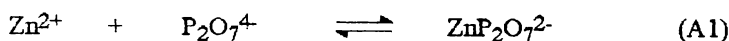
Figura 42 - Dependența gradului de solubilizare al zincului (a) și a pH-ului (b) de fracția molară a zincului din sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă

b. Distribuția speciilor complexșilor zincului cu anionul pirofosfat

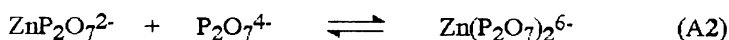
Pentru interpretarea datelor experimentale, s-au calculat pe baza datelor din literatură și s-au reprezentat grafic pentru sistemul  $Zn^{2+} - P_2O_7^{4-} - H_2O$ :

- dependența de concentrația ligandului a fracției molare a diferitelor specii ale complexșilor, (figura 43);
- dependența de pH a fracției molare a diferitelor specii ale complexșilor 1 : 1 și 1 : 2 (figurile 44 și 45);
- constantele condiționale globale de formare a complexșilor 1 : 1 și 1 : 2 funcție de pH (figura 47).

Datele de literatură arată existența complexșilor 1 : 1 și 1 : 2 pentru sistemul studiat (tabelul 5). La formarea complexșilor concură echilibrele:



$$K_1 = \beta_1 = \frac{[ZnP_2O_7^{2-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [P_2O_7^{4-}]}$$



$$K_2 = \frac{[Zn(P_2O_7)_2^{6-}]}{[ZnP_2O_7^{2-}] \cdot [P_2O_7^{4-}]} \quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[Zn(P_2O_7)_2^{6-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [P_2O_7^{4-}]^2}$$



$$K_{1H} = \frac{[ZnHP_2O_7^-]}{[Zn^{2+}] \cdot [HP_2O_7^{3-}]} \quad \beta_3 = \frac{K_{1H}}{K_{4a}} = \frac{[ZnHP_2O_7^-]}{[Zn^{2+}] \cdot [P_2O_7^{4-}] \cdot [H^+]}$$



$$K_{1b} = \frac{[Zn(OH)P_2O_7^{3-}]}{[ZnP_2O_7^{2-}] \cdot [OH^-]} \quad \beta_4 = K_{1b} \cdot K_1 \cdot K_w = \frac{[Zn(OH)P_2O_7^{3-}] \cdot [H^+]}{[Zn^{2+}] \cdot [P_2O_7^{4-}]}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$$

S-au folosit notațiile:

$K_1, K_2, K_{1H}, K_{1b}$  - constantele de formare ale complexșilor;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$  - constantele globale de formare ale complexșilor;

$K_{4a}$  - constanta acidă de disociere a acidului pirofosforic (treapta a 4-a);

$K_w$  - produsul ionic al apei.

Pentru calculul fracțiilor molare ale diferitelor specii, funcție de concentrația ligandului, concentrația totală a zincului se exprimă prin suma:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] + [ZnP_2O_7^{2-}] + [Zn(P_2O_7)_2^{6-}] \quad (A5)$$

Tinând cont de constantele de formare definite pentru echilibrele A1 și A2, concentrația totală a zincului devine:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [P_2O_7^{4-}] + \beta_2 \cdot [P_2O_7^{4-}]^2) \quad (A6)$$

Prin urmare fracția molară a diferitelor specii se definește cu:

$$\alpha_{Zn} = [Zn^{2+}] / c_{Zn} = 1 / (1 + \beta_1 \cdot [P_2O_7^{4-}] + \beta_2 \cdot [P_2O_7^{4-}]^2) \quad (A7)$$

$$\alpha_{ZnL} = [ZnP_2O_7^{2-}] / c_{Zn} = \beta_1 \cdot [P_2O_7^{4-}] \cdot \alpha_{Zn} \quad (A8)$$

$$\alpha_{ZnL2} = [Zn(P_2O_7)_2^{6-}] / c_{Zn} = \beta_2 \cdot [P_2O_7^{4-}]^2 \cdot \alpha_{Zn} \quad (A9)$$

În figura 43 este prezentată dependența fracțiilor molare a diferitelor specii, funcție de concentrația ligandului, pentru complexii 1 : 1 și 1 : 2, calculate cu valorile  $pK_1 = 7,36$  [124], respectiv  $pK_2$  [123], din care reiese că la concentrații mari ale ligandului este dominant complexul 1 : 2. Reprezentarea grafică a funcțiilor definite prin A7 - A9 s-a realizat cu programul Origin 3.0.

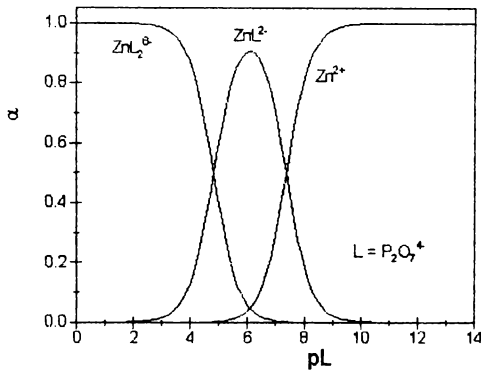


Figura 43 - Dependența de pL a fracției molare a diferitelor specii pentru sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă

La calculul fracției molare a diferitelor specii, funcție de pH, se ține cont și de existența în soluție a complexilor protonați și a hidroxo-complexurilor.

Pentru complexii 1 : 1 concentrația totală a zincului se exprimă cu suma:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] + [ZnP_2O_7^{2-}] + [ZnHP_2O_7^-] + [Zn(OH)P_2O_7^{3-}] \quad (A10)$$

care ținând cont de constantele de formare definite prin echilibrele A1, A3 și A4 devine:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [P_2O_7^{4-}] + \beta_3 \cdot [P_2O_7^{4-}] [H^+] + \beta_4 \cdot [P_2O_7^{4-}] [H^+]^2) \quad (A11)$$

Concentrația ligandului depinde de pH, ținând cont că acidul pirofosforic este un acid tetrabazic și disociază în trepte. Pentru o concentrație a acidului pirofosforic de 0,1M, concentrația anionului  $P_2O_7^{4-}$  se calculează cu:

$$[P_2O_7^{4-}] = 0,1 \cdot \alpha_{L(H)}^{-1} \quad (A12)$$

unde  $\alpha_{L(H)}$  este coeficientul de reacție competitivă și se definește [341]:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{4a}} + \frac{[H^+]^2}{K_{3a} \cdot K_{4a}} + \frac{[H^+]^3}{K_{2a} \cdot K_{3a} \cdot K_{4a}} + \frac{[H^+]^4}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} \cdot K_{4a}} \quad (A13)$$

Fracțiile molare ale diferitelor specii, definite analog relațiilor A7 - A9, se calculează ținând cont și de relațiile A12 și A13:

$$\alpha_{Zn} = (1 + \beta_1 \cdot [P_2O_7^{4-}] + \beta_3 \cdot [P_2O_7^{4-}] [H^+] + \beta_4 \cdot [P_2O_7^{4-}] [H^+]^{-1})^{-1} \quad (A14)$$

$$\alpha_{ZnHL} = \beta_3 \cdot [P_2O_7^{4-}] \cdot [H^+] \cdot \alpha_{Zn} \quad (A16)$$

$$\alpha_{ZnL} = \beta_1 \cdot [P_2O_7^{4-}] \cdot \alpha_{Zn} \quad (A15)$$

$$\alpha_{ZnOHL} = \beta_4 \cdot [P_2O_7^{4-}] \cdot [H^+]^{-1} \cdot \alpha_{Zn} \quad (A17)$$

Pentru complexul 1 : 2, concentrația totală a zincului se exprimă cu suma:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] + [Zn(P_2O_7)_2^{6-}] \quad (A18)$$

Din literatură (tabelul 5) nu reiese că are loc formarea complexului protonat 1 : 2 și nici formarea hidroxocomplexului 1 : 2. Ținând cont de constanta de formare definită cu A2, suma A18 se rescrie în forma:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] \cdot (1 + \beta_2 \cdot [P_2O_7^{4-}]^2) \quad (A19)$$

Fracțiile molare se definesc analog complecșilor 1 : 1 cu relațiile:

$$\alpha_{Zn}' = (1 + \beta_2 \cdot [P_2O_7^{4-}]^2)^{-1} \quad (A20)$$

$$\alpha_{ZnL2} = \beta_2 \cdot [P_2O_7^{4-}]^2 \cdot \alpha_{Zn}' \quad (A21)$$

În figurile 44 și 45 sunt prezentate dependența de pH a fracțiilor molare ale diferitelor specii ale complecșilor 1 : 1 definite cu funcțiile A14 - A17, respectiv 1 : 2 definite cu funcțiile A20 și A21 și calculate cu valorile:  $pK_1 = 7,36$  [124],  $pK_2 = 4,8$  [123],  $pK_{1H} = 4,49$  [124],  $pK_{1b} = 5,63$  [124],  $pK_w = 14$ ,  $pK_{1a} = 0,72$ ,  $pK_{2a} = 1,66$  [119],  $pK_{3a} = 5,97$  și  $pK_{4a} = 8,50$ .

Valorile  $pK_{3a}$  și  $pK_{4a}$  ale acidului pirofosforic s-au determinat experimental prin titrarea unei soluții de  $Na_4P_2O_7$  0,01M cu HCl 0,2N, conform metodei descrise în literatură [218].

Se observă că specia 1 : 1 se formează în domeniul de pH = 4 - 10, având la pH  $\approx 7$  valoarea maximă a fracției molare (92%). În domeniul acid se formează complexul protonat 1 : 1, cu maxim la pH  $\approx 4$ . Protonul este leagat la un atom de oxigen liber, neimplicat la coordinarea zincului, marcat cu (-) în figura 46a. pH-ul foarte acid distruge complexul, în sistem existând de la pH < 1 doar ionii de  $Zn^{2+}$  liberi.

Anionul pirofosfat fiind un ligand bidentant, hexacoordinarea zincului este asigurată de 4 molecule de apă. La pH alcalin este posibilă înlocuirea unei molecule de apă cu gruparea  $OH^-$ , care intră astfel în sfera de coordinare a zincului. Se observa din figura 44 că formarea hidroxocomplexului 1 : 1 începe la pH > 7, iar de la pH > 10 este specie dominantă.

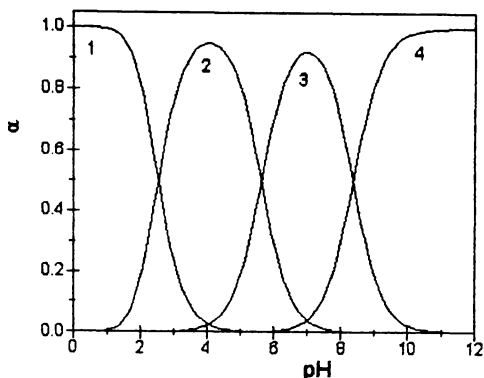


Figura 44 - Dependenta de pH a fracției molare a diferitelor specii ale complexelor 1 : 1 pentru sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă.  
 (1-  $[Zn^{2+}]$ ; 2 -  $[ZnHP_2O_7^-]$ ; 3 -  $[ZnP_2O_7^{2-}]$ ; 4 -  $[Zn(OH)P_2O_7^{3-}]$ )

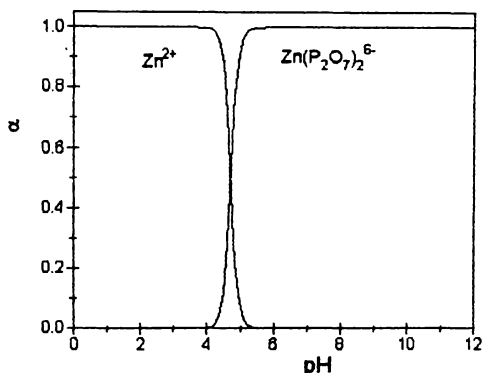


Figura 45 - Dependenta de pH a fracției molare a complexului 1 : 2 pentru sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă.

În anionul complex 1 : 2 (figura 46b) (pentru care nu s-au semnalat speciile protonate sau hidroxo), hexacoordinarea zincului este asigurată de două molecule de apă. Probabil că cele două grupări pirofosfat coordonate la zinc împiedecă pătrunderea unei grupări  $OH^-$  și înlocuirea unei molecule de apă din sfera de coordonare a zincului.

Se observă din figura 45 că anionul complex 1 : 2 începe să se formeze de la  $pH > 4$ , iar de la  $pH > 5$  este specie dominantă. S-a neglijat, atât pentru

complecșii 1 : 1 cât și 1 : 2, posibilitatea formării la pH alcalin a hidroxocomplecșilor zincului cu anionul  $\text{OH}^-$ .

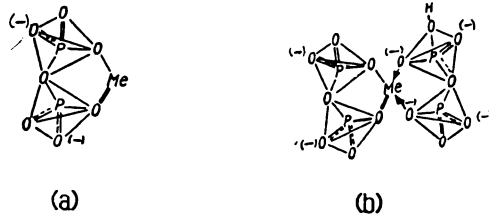


Figura 46 - Structura anionilor complecșii 1 : 1  $\text{ZnP}_2\text{O}_7^{2-}$  (a) și 1 : 2  $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  (b)

Constantele condiționale globale de formare a complecșilor 1 : 1 și 1 : 2 se definesc conform datelor de literatură cu relațiile:

$$\beta_1' = \frac{c_{\text{ZnL}}}{c_{\text{Zn}} \cdot c_{\text{L}}} \quad (\text{A22})$$

$$\beta_2' = \frac{c_{\text{ZnL}_2}}{c_{\text{Zn}} \cdot (c_{\text{L}})^2} \quad (\text{A23})$$

unde:  $c_{\text{ZnL}}$  - concentrația tuturor formelor de complex 1 : 1 din soluție;  
 $c_{\text{ZnL}_2}$  - concentrația tuturor formelor de complex 1 : 2 din soluție;  
 $c_{\text{Zn}}$  - concentrația tuturor ionilor de zinc din soluție, nelegați de anionul pirofosfat;  
 $c_{\text{L}}$  - concentrația tuturor anionilor acidului pirofosforic din soluție

Concentrația tuturor formelor de complex 1 : 1 din soluție se definește prin suma:

$$c_{\text{ZnL}} = [\text{ZnP}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{ZnHP}_2\text{O}_7^-] + [\text{Zn}(\text{OH})\text{P}_2\text{O}_7^{3-}] \quad (\text{A24})$$

care ținând cont de A1, A3 și A4 devine:

$$c_{\text{ZnL}} = [\text{ZnP}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot (1 + \beta_3 \cdot \beta_1^{-1} \cdot [\text{H}^+] + \beta_4 \cdot \beta_1^{-1} \cdot [\text{H}^+]^{-1}) = [\text{ZnP}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot \epsilon_{\text{ZnL}(\text{H})} \quad (\text{A25})$$

Considerând că ionii  $\text{Zn}^{2+}$  liberi formează hidroxocomplecși cu anionii  $\text{OH}^-$ , concentrația tuturor ionilor de zinc din soluție, nelegați de anionul pirofosfat se exprimă cu relația:

$$c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (\text{A26})$$

Tinând cont de constantele de formare ale acestor hidroxocomplecși [120] A26 devine:



$$c_{Zn}^I = [Zn^{2+}] \cdot (1 + K_{1h}K_w[H^+]^{-1} + K_{1h}K_{2h}K_w^2[H^+]^{-2} + K_{1h}K_{2h}K_{3h}K_w^3[H^+]^{-3} + K_{1h}K_{2h}K_{3h}K_{4h}K_w^4[H^+]^{-4}) = [Zn^{2+}] \cdot \varepsilon_{ZnOH(H)} \quad (A27)$$

Concentrația tuturor anionilor acidului pirofosforic din soluție se definește:

$$c_L^I = [P_2O_7^{4-}] + [HP_2O_7^{3-}] + [H_2P_2O_7^{2-}] + [H_3P_2O_7^-] + [H_4P_2O_7] \quad (A28)$$

care ținând cont de constantele acide de disociere ale acidului pirofosforic și de A13 devine:

$$c_L^I = [P_2O_7^{4-}] \cdot \alpha_{L(H)} \quad (A29)$$

Concentrația tuturor formelor de complex 1 : 2 din soluție este:

$$c_{ZnL_2}^I = [Zn(P_2O_7)_2^{6-}] \quad (A30)$$

Pe baza relațiilor A24 - A30, constantele condiționale globale de formare se redefinesc cu:

$$\beta_1^I = \beta_1 \cdot \frac{\varepsilon_{ZnL(H)}}{\varepsilon_{ZnOH(H)} \cdot \varepsilon_{L(H)}} \quad (A31)$$

$$\beta_2^I = \beta_2 \cdot \frac{1}{\varepsilon_{ZnOH(H)} \cdot (\varepsilon_{L(H)})^2} \quad (A32)$$

În figura 47 sunt prezentate dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare a complexșilor 1 : 1 și 1 : 2 definite cu A31 și A32 și calculate cu valorile prezentate anterior pentru constantele de formare ale complexșilor zincului cu anionul pirofosfat, ale constantelor de disociere acide ale acidului pirofosforic, la care se adaugă constantele de formare ale hidroxocomplexșilor zincului cu OH<sup>-</sup>: K<sub>1h</sub> = 4,40; K<sub>2h</sub> = 6,90; K<sub>3h</sub> = 2,84; K<sub>4h</sub> = 3,52 [120]. Reprezentarea grafică a funcțiilor A31 și A32 s-a realizat cu programul Origin 3.0.

Se observă că valoarea maximă a constantelor condiționale globale ale complexșilor 1 : 1 și 1 : 2 se atinge în soluții de pH = 8,5 - 9,5. În soluții cu alte valori ale pH-ului decât cele corespunzătoare valorii maxime, constantele condiționale au valori mai scăzute din cauza:

- formării complexșilor protonați și a existenței unor anioni mai puțin bazici ai acidului pirofosforic, care nu sunt implicați în formarea complexșilor;
- formării hidroxocomplexșilor anionului pirofosfat și ai anionului OH<sup>-</sup> cu ionii Zn<sup>2+</sup>.

Cunoscând dependența de pH a constantelor condiționale globale, se poate alege metoda complexometrică de determinare a conținutului de zinc din soluție.

În metoda complexonometrică folosită pentru determinarea conținutului de zinc din soluție, se lucrează la pH ≅ 10 [334]. La această valoare a pH-ului soluției, constanta condițională a complexului ZnEDTA<sup>2-</sup> este pK' ≅ 13,5 (figura 89). Întrucât la pH ≅ 10, valorile constantelor condiționale globale ale complexșilor

$Zn^{2+}$  cu anionul pirofosfat sunt:  $p\beta_1' \cong 6$  pentru complexul 1 : 1 și  $p\beta_2' \cong 9$  pentru complexul 1 : 2 (figura 47), deci mult mai mici decât pentru complexul cu EDTA, în cursul titrării se formează complexul  $Zn^{2+}$  cu  $EDTA^{4-}$ , prin deplasarea din complex a anionului pirofosfat de către anionul  $EDTA^{4-}$ .

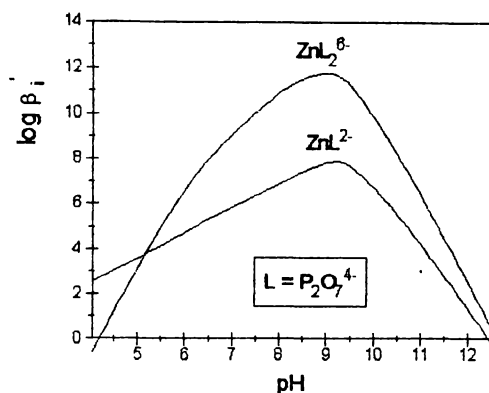
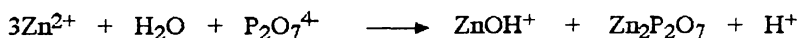


Figura 47 - Dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare ale complexilor 1 : 1 și 1 : 2 ai ionului de zinc cu anionul pirofosfat ( $i = 1, 2$ )

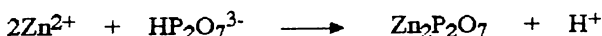
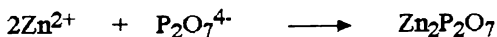
### c. Considerații asupra formării complexelor

Inițial, la introducerea pirofosfatului de sodiu în soluția de sulfat de zinc (figura 35) este posibilă eliberarea protonilor în sistem, datorită reacției [149]:



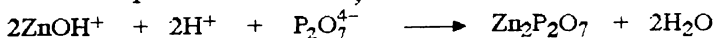
explicându-se astfel micșorarea inițială a pH-ului.

Concomitent are loc și formarea directă a pirofosfatului de zinc:



ultima reacție contribuind și ea la micșorarea pH-ului.

Protonii se pot consuma în reacția:

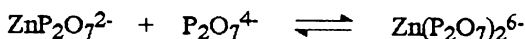
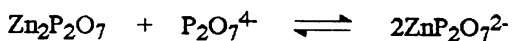


Deoarece produsul de solubilitate pentru pirofosfatul de zinc  $Zn_2P_2O_7$  este foarte mic ( $K_s = 2,5 \cdot 10^{-16}$  [116]), în sistem există foarte puțini ioni liberi de zinc la raportul molar L : Zn = 1 : 2. Adăugarea anionilor pirofosfat determină un salt brusc al pH-ului. Deci această inflexiune poate fi atribuită formării  $Zn_2P_2O_7$ .

Produsul insolubil se formează la  $\text{pH} = 5 - 6$ , valoarea  $\text{pH}$ -lui fiind confirmată prin metoda variațiilor continue (figurile 37 - 39), metoda seriilor izomolare (figura 42b) și corespunde datelor din literatură [137].

De la raport molar  $[\text{L}] : [\text{Zn}] > 1 : 2$  se observă existența unui domeniu tampon (la  $\text{pH} \cong 8,0 - 8,5$ ) până la raport molar  $[\text{L}] : [\text{Zn}] \cong 2 : 1$ , unde soluția devine limpede.

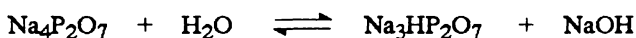
Această porțiune corespunde dizolvării pirofosfatului de zinc în exces de ligand și formării complexului solubil  $[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ . Probabil formarea acestui anion complex are loc în trepte conform echilibrelor:



Formarea complexului 1 : 1 nu poate fi pusă în evidență, deoarece nu a avut loc dizolvarea completă a pirofosfatului de zinc, iar la  $\text{pH}$ -ul corespunzător raportului molar 1 : 1 (8 - 8,4) mai puțin de 50% din zinc este legat în acest complex (figura 44). Aceași valoare a  $\text{pH}$ -lui corespunzătoare raportului molar  $\text{L} : \text{Zn} = 1 : 1$ , s-a obținut și prin metoda variațiilor continue (figura 38c) și metoda seriilor izomolare (figura 42b).

De la raport molar  $[\text{L}] : [\text{Zn}] > 2 : 1$ , creșterea  $\text{pH}$ -lui se datorează excesului de pirofosfat de sodiu, care este o sare cu hidroliză alcalină [334].

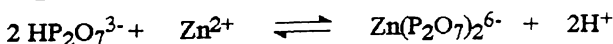
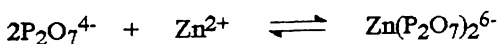
Pirofosfatul de sodiu fiind o sare a unui acid polibazic, în soluție apoasă suferă hidroliză alcalină:



conferind astfel un  $\text{pH}$  alcalin soluției (figura 36). Hidroliza în treapta a doua, care începe la  $\text{pH} \cong 8$  (figura 3) este total împiedecată de  $\text{NaOH}$  rezultat în prima treaptă de hidroliză.

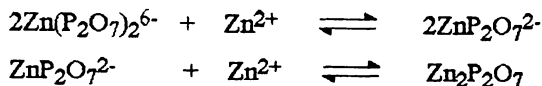
$\text{pH}$ -ul unei soluții de pirofosfat de sodiu calculat conform literaturii [334] este 10,04, iar gradul de hidroliză are valoarea  $\alpha = 7 \cdot 10^{-3}$  (0,7%).  $\text{pH}$ -ul inițial al soluției de pirofosfat de sodiu 0,1M ( $\text{pH} = 9,93$ ) este apropiat de valoarea calculată. Prezența sulfatului de potasiu micșorează cu  $\Delta\text{pH} = 0,2$  valoarea  $\text{pH}$ -lui inițial, iar ureea, datorită caracterului slab bazic [343] ridică foarte puțin valoarea  $\text{pH}$ -lui inițial (figura 36).

La începutul adăugării sulfatului de zinc, în soluție fiind prezenți amonii  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  (majoritari) și  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  (foarte puțini) (figura 3), are loc formarea complexului solubil  $\text{ML}_2$  după echilibrele de mai jos, deoarece la acest  $\text{pH}$  și raport  $\text{Zn} : \text{L}$  în sistem se află doar complexul 1 : 2 (figurile 43 și 45):



Protonii eliberați neutralizează hidroxidul de sodiu format la hidroliza pirofosfatului de sodiu, micșorând pH-ul în sistem. Variația de pH de la raportul molar  $Zn : L \cong 1 : 2$  poate fi atribuit deci formării anionului complex  $Zn(P_2O_7)_2^{6-}$ .

Până la acest raport molar soluția este limpede. În continuare, până la raportul molar  $Zn : L \cong 1,8 : 1$  urmează un domeniu tampon la  $pH \cong 8 - 8,2$  (puțin mai scăzut în prezența sulfatului de potasiu). Deoarece de la raport molar  $Zn : L > 0,6 : 1$  începe apariția fazei solide, în acest domeniu tampon pot avea loc echilibrele:



În apropierea raportului  $Zn : L \cong 1,9 - 2$ , majoritatea ionilor de zinc sunt legați în pirofosfatul insolubil. Adăugarea în continuare a sulfatului de zinc, mărește cantitatea de ioni liberi de zinc, iar hidroliza acidă a zincului determină scăderea bruscă a pH-ului de la raportul  $Zn : L \cong 2$ . Deci inflexiunea de la acest raport poate fi atribuită formării pirofosfatului de zinc.

În prezența sulfatului de potasiu, de la raport molar  $[Zn] : [L] \geq 1,75 : 1$ , precipitatul este foarte voluminos și în sistem vâscozitatea este foarte mare. Prezența ureei în sistem, determină apariția unui precipitat ( $Zn_2P_2O_7$ ) foarte ușor decantabil.

Formarea complexului 1 : 1 în sistemul studiat, nu poate fi pusă în evidență nici prin metoda variațiilor continue, nici a seriilor izomolare, deoarece (probabil) separarea pirofosfatului de zinc și existența fazei solide de la raport  $Zn : L = 1 : 1$ , împiedică punerea în evidență prin măsurători pH-metrice și conductometrice a complexului 1 : 1.

De aceea prin metoda variațiilor continue se poate pune în evidență formarea complexului solubil 1 : 2  $Zn(P_2O_7)_2^{6-}$ , complex stabil pe un interval larg de pH (figura 45) și a compusului insolubil cu raport molar  $Zn : L = 2 : 1$   $Zn_2P_2O_7$ .

pH-ul la care în sistem nu mai există fază solidă și anume  $pH > 8$  pentru soluțiile cu  $c < 0,006M$  (figura 39) și respectiv  $pH > 9$  pentru soluții cu  $c > 0,025M$  (figura 41) corespunde pH-ului (figura 45) pentru care în sistem se află anionul complex stabil 1 : 2  $Zn(P_2O_7)_2^{6-}$ .

Fracția molară a zincului pentru care în sistem nu există fază solidă (figura 42a) corespunde valorii de pH (figura 42b) pentru care în sistem se află anionul complex stabil 1 : 2  $Zn(P_2O_7)_2^{6-}$ .

- S-a pus în evidență prin toate metodele studiate, formarea în sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă a anionului complex stabil  $1 : 2 \text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  și a compusului insolubil  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

- Compusul insolubil se formează la  $\text{pH} = 5,5 - 6$ .

- Anionul complex  $1 : 2 \text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  se formează la  $\text{pH} > 8 - 9$ , fără apariție de fază solidă în sistem.

- În sistem nu se separă faza solidă la  $\text{pH} > 8$  pentru soluții diluate ( $c < 0,006\text{M}$ ) și  $\text{pH} > 9$  pentru soluții  $0,025\text{M} - 0,2\text{M}$ .

- În sistem nu se separă fază solidă la raport molar  $L : \text{Zn} > 1$  pentru soluții diluate ( $c < 0,006\text{M}$ ) și  $L : \text{Zn} > 1,8$  pentru soluții mai concentrate ( $0,02 - 0,1\text{M}$ ).

- În sistem nu apare fază solidă la fracții molare a zincului  $f < 0,5$  pentru soluții cu  $c < 0,1\text{M}$  și respectiv  $f < 0,35$  pentru soluții cu  $c > 0,1\text{M}$ .

- Pentru obținerea unei soluții limpezi și stabile în sistemul studiat sunt necesare pentru soluții izomolare respectarea următoarelor condiții:

- raport molar  $L : \text{Zn} > 1 : 1$  și  $\text{pH} > 9$  pentru soluții cu  $c < 0,05\text{M}$ ;

- raport molar  $L : \text{Zn} > 2 : 1$  și  $\text{pH} > 10$  pentru soluții cu  $c = 0,1\text{M} - 0,2\text{M}$ ;

- Soluția de sulfat de zinc se introduce în soluția de pirofosfat de sodiu până la raport molar  $L : \text{Zn} > 1,7$  și  $\text{pH} > 8$ , pentru a se evita separarea fazei solide în sistem, pentru soluții cu concentrații  $c < 0,2\text{M}$ .

- Pirofosfatul de sodiu poate fi utilizat ca agent de complexare pentru zinc, în cadrul procesului de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente, deoarece se poate obține complexul stabil  $1 : 2 \text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ , iar domeniul de  $\text{pH}$  în care acest anion complex are stabilitate maximă este și domeniul de  $\text{pH}$  al îngrășămintelor lichide complexe.

## *B. Studii asupra formării complexilor în sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă [344]*

### *a. Date experimentale*

Datele experimentale referitoare la formarea complexilor în sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă sunt prezentate în figurile 48 - 50.

Din datele experimentale rezultă că între  $\text{pH}$ -ul soluției și raportul molar  $L : \text{Mn}$  (figura 48) respectiv raportul molar  $\text{Mn} : L$  (figura 49), există o dependență bine definită. Alura curbelor este asemănătoare pentru toate soluțiile studiate.

Curbele dependenței  $\text{pH}$ -lui de raporturile molare prezintă o singură inflexiune:

- la raport molar L : Mn  $\cong$  0,5 (figura 48);
- la raport molar Mn : L  $\cong$  3 : 2 (figura 49)

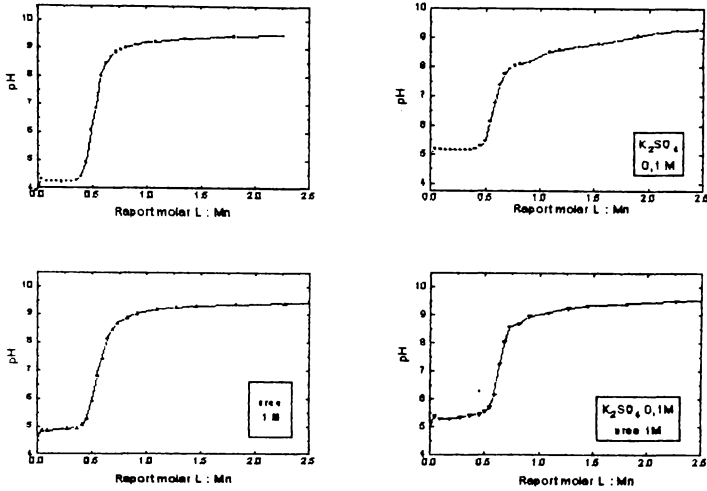


Figura 48 - Dependența pH-ului de raportul molar L : Mn pentru o soluție de  $\text{MnSO}_4$  0,1M în care se introduce o soluție de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$   $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$

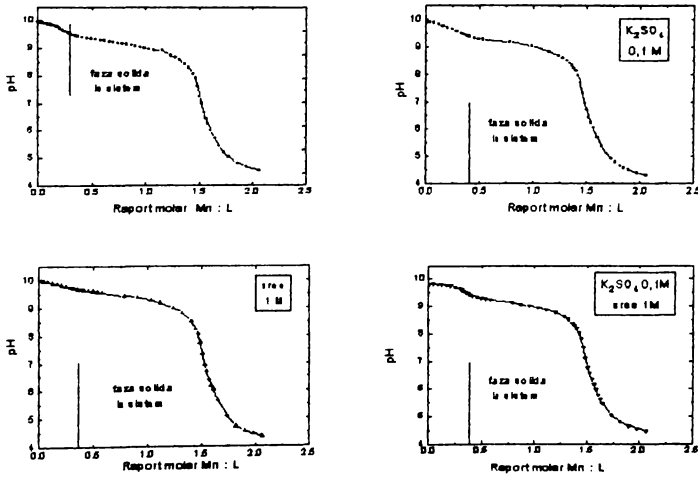


Figura 49 - Dependența pH-ului de raportul molar Mn : L pentru o soluție de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0,1M în care se introduce o soluție de  $\text{MnSO}_4$   $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$

Încă de la introducerea pirofosfatului de sodiu în soluția de sulfat de mangan se separă fază solidă. Dizolvarea precipitatului nu este completă nici la raport molar  $L : Mn$  4,5 : 1.

La introducerea sulfatului de mangan în soluția de pirofosfat de sodiu, în sistem se separă fază solidă de la raport molar  $Mn : L > 0,3 - 0,4$  (figura 49).

Datele experimentale obținute prin metoda variațiilor continue au pus în evidență (figura 50) formarea anionilor complecși solubili 1 : 1  $MnP_2O_7^{2-}$  la  $pH = 7,5$  și 1 : 2  $Mn(P_2O_7)_2^{6-}$  la  $pH = 9,5$  precum și a unui compus insolubil cu raport molar de combinare 3 : 2 la  $pH = 6,5$ .

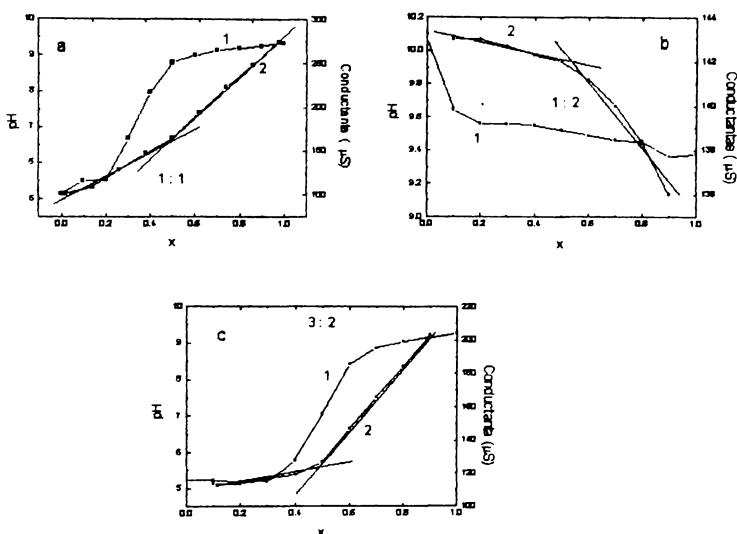


Figura 50 - Dependența pH-ului (1) și a conductanței (2) soluțiilor de fracția molară a soluției A.

[A - amestec  $MnSO_4$  0,003M și  $Na_4P_2O_7$  0,006M, B -  $MnSO_4$  0,003M (a);  
A - amestec  $MnSO_4$  0,006M și  $Na_4P_2O_7$  0,006M, B -  $Na_4P_2O_7$  0,006M (b);  
A - amestec  $MnSO_4$  0,002M și  $Na_4P_2O_7$  0,004M, B -  $MnSO_4$  0,004M (c)]

Datele experimentale arată că între conținutul de mangan din soluție și pH (figura 51), respectiv raportul molar  $L : Mn$  (figura 52) există o dependență bine definită.

Din sistem se separă fază solidă în intervalul de  $pH = 5 - 9$ , cantitatea maximă separându-se la  $pH = 5,7 - 6,3$  (figura 51). Dacă raportul molar  $L : Mn < 1,4 : 1$  apare fază solidă în sistem, cantitatea maximă fiind la raport molar  $L : Mn$

= 0,5 - 0,7 : 1. Pentru raporturi molare L : Mn = 1,4 - 10 : 1 din sistem nu se separă fază solidă (figura 52).

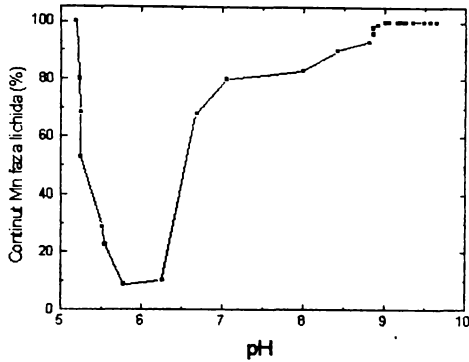


Figura 51 - Dependența de pH a conținutului de mangan din soluțiile diluate ( $c < 0,006M$ ) utilizate în metoda variațiilor continue pentru sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă

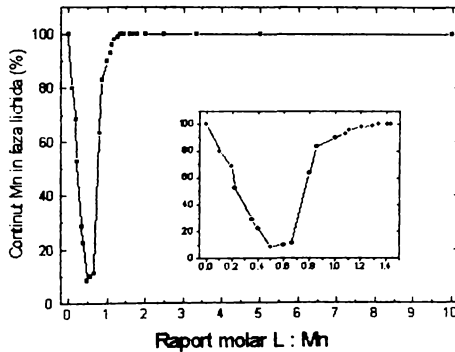


Figura 52 - Dependența de raportul molar L : Mn a conținutului de mangan din soluțiile diluate ( $c < 0,006M$ ) utilizate în metoda variațiilor continue pentru sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă



Datele experimentale obținute prin metoda seriilor izomolare sunt redată în figurile 53 și 54.

Se observă că intervalul de pH la care se separă fază solidă și intervalul de pH în care cantitatea acesteia este maximă, crește cu mărirea concentrației seriei (figura 53). Soluțiile limpezi (fără fază solidă) se obțin la  $\text{pH} > 10$ .

Pentru seria cu  $c = 0,025\text{M}$ , în domeniul de valori a fracției molare a manganului  $f = 0 - 0,5$  se obține o soluție limpede. Pentru celelalte concentrații, practic în toate soluțiile apare fază solidă, indiferent de valoarea fracției molare (figura 54).

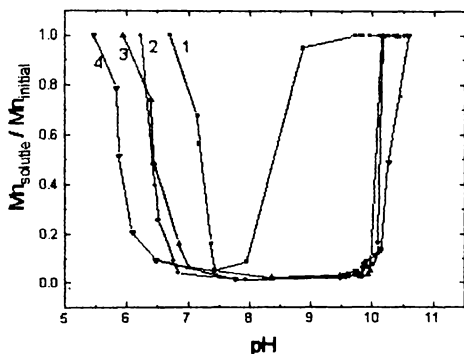


Figura 53 - Dependenta gradului de solubilizare al manganului de pH pentru diferite serii izomolare în sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă  
(1 - 0,025M; 2 - 0,05M; 3 - 0,1M; 4 - 0,2M)

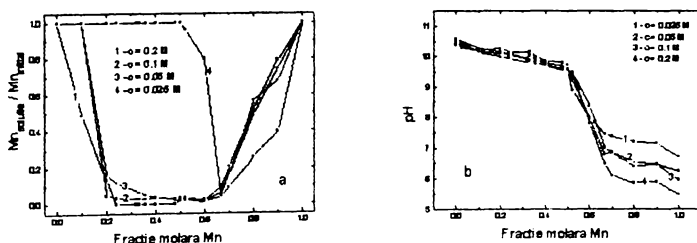


Figura 54 - Dependenta gradului de solubilizare al manganului (a) și a pH-ului (b) de fracția molară a manganului din sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă

b. Distribuția speciilor complexelor manganului cu anionul pirofosfat

În vederea interpretării datelor experimentale, s-au calculat pe baza datelor din literatură și s-au reprezentat grafic pentru sistemul  $Mn^{2+} - P_2O_7^{4-} - H_2O$ :

- dependența de concentrația ligandului a fracției molare a diferitelor specii, (figura 55);
- dependența de pH a fracției molare a diferitelor specii ale complexelor 1 : 1 și 1 : 2 (figurile 56 și 57);
- dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare a complexelor 1 : 1 și 1 : 2 (figura 58).

Datele de literatură arată că ionii  $Mn^{2+}$  formează cu anionul pirofosfat complexii 1 : 1 și 1 : 2 (tabelul 6). Formarea acestor complexe este descrisă de echilibrele:



$$K_1 = \beta_1 = \frac{[MnP_2O_7^{2-}]}{[Mn^{2+}] \cdot [P_2O_7^{4-}]}$$



$$K_2 = \frac{[Mn(P_2O_7)_2^{6-}]}{[MnP_2O_7^{2-}] \cdot [P_2O_7^{4-}]} \quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[Mn(P_2O_7)_2^{6-}]}{[Mn^{2+}] \cdot [P_2O_7^{4-}]^2}$$



$$K_{1H} = \frac{[MnHP_2O_7^-]}{[Mn^{2+}] \cdot [HP_2O_7^{3-}]} \quad \beta_3 = \frac{K_{1H}}{K_{4a}} = \frac{[MnHP_2O_7^-]}{[Mn^{2+}] \cdot [P_2O_7^{4-}] \cdot [H^+]}$$

S-au folosit notațiile:

$K_1, K_2, K_{1H}$  - constantele de formare ale complexelor;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$  - constantele globale de formare ale complexelor;

$K_{4a}$  - constanta acidă de disociere a acidului pirofosforic (treapta a 4-a).

Pentru calcularea dependenței fracției molare a diferitelor specii de concentrația ligandului s-a utilizat aceeași metodă ca pentru sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă. În consecință, fracția molară a diferitelor specii ale ionilor ce conțin mangan va fi:

$$\alpha_{Mn} = [Mn^{2+}] / c_{Mn} = 1 / (1 + \beta_1 [P_2O_7^{4-}] + \beta_2 [P_2O_7^{4-}]^2) \quad (B4)$$

$$\alpha_{MnL} = [MnP_2O_7^{2-}] / c_{Mn} = \beta_1 [P_2O_7^{4-}] \alpha_{Mn} \quad (B5)$$

$$\alpha_{MnL2} = [Mn(P_2O_7)_2^{6-}] / c_{Mn} = \beta_2 [P_2O_7^{4-}]^2 \alpha_{Mn} \quad (B6)$$

În figura 55 sunt prezentate funcțiile B4 - B6 calculate cu valorile  $pK_1 = 6,40$  [114] și  $pK_2 = 2,41$  [114]. Reprezentarea grafică s-a realizat cu programul

Origin 3.0. Se observă că la concentrații mai mari ale ligandului se formează complexul 1 : 2.

Pentru calculul dependenței de pH a fracției molare a diferitelor specii, se ține cont și de existența în soluție a complexului 1 : 1 protonat (echilibrul B3). Ținând cont de tipurile de complecși 1 : 1 ce se pot forma în soluție și de constantele lor de formare, concentrația totală a manganului din soluție se poate exprima cu:

$$c_{\text{Mn}} = [\text{Mn}^{2+}] + [\text{MnP}_2\text{O}_7^{2-}] + [\text{MnHP}_2\text{O}_7^-] \quad (\text{B7})$$

care ținând cont de constantele de formare definite la echilibrele B1 și B3, devine:

$$c_{\text{Mn}} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] + \beta_3 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] \cdot [\text{H}^+]) \quad (\text{B8})$$

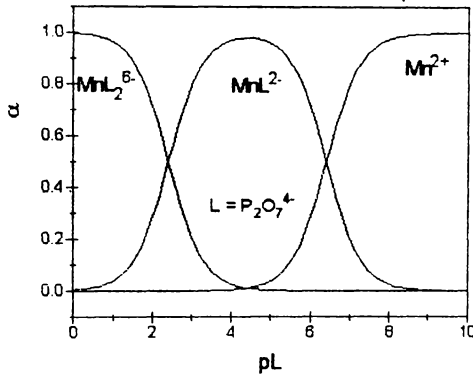


Figura 55 - Dependența de pL a fracției molare a diferitelor specii pentru sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă

Dependența de pH a fracțiilor molare ale diferitelor specii se calculează ținând cont și de dependența de pH a concentrației ligandului (relațiile A12 și A13) și se exprimă cu funcțiile:

$$\alpha_{\text{Mn}} = (1 + \beta_1 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] + \beta_3 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] \cdot [\text{H}^+])^{-1} \quad (\text{B9})$$

$$\alpha_{\text{MnHL}} = \beta_3 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] \cdot [\text{H}^+] \cdot \alpha_{\text{Mn}} \quad (\text{B10})$$

$$\alpha_{\text{MnL}} = \beta_1 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] \cdot \alpha_{\text{Mn}} \quad (\text{B11})$$

Pentru complexul 1 : 2, concentrația totală a manganului se exprimă cu:

$$c_{\text{Mn}} = [\text{Mn}^{2+}] + [\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}] \quad (\text{B12})$$

Din literatură (tabelul 6) nu reiese că are loc formarea complexului protonat 1 : 2 și nici formarea hidroxocomplexului 1 : 2. Tinând cont de constanta de formare definită cu B2, suma B12 se rescrie în forma:

$$c_{\text{Mn}} = [\text{Mn}^{2+}] \cdot (1 + \beta_2 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^2) \quad (\text{B13})$$

Fracțiunile molare se definesc analog complecșilor 1 : 1 cu relațiile:

$$\alpha_{\text{Mn}}' = (1 + \beta_2 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^2)^{-1} \quad (\text{B14})$$

$$\alpha_{\text{MnL}_2} = \beta_2 \cdot [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^2 \cdot \alpha_{\text{Mn}}' \quad (\text{B15})$$

În figurile 56 și 57 sunt prezentate dependența de pH a fracțiilor molare ale diferitelor specii ale complecșilor 1 : 1 definite cu funcțiile A14 - A17, respectiv 1 : 2 definite cu funcțiile A20 și A21 și calculate cu valorile:  $\text{p}K_1 = 6,40$  [114],  $\text{p}K_{1\text{H}} = 3,65$  [114],  $\text{p}K_2 = 2,41$  [114], iar pentru  $\text{p}K_{1a}$ ,  $\text{p}K_{2a}$ ,  $\text{p}K_{3a}$  și  $\text{p}K_{4a}$  aceleași valori ca și pentru sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă.

Se observă din figura 56 că specia 1 : 1 începe să se formeze de la  $\text{pH} > 4$ , iar de la  $\text{pH} > 7,5$  este specie dominantă.

În domeniul acid se formează complexul 1 : 1 protonat, a cărui fracție molară este maximă (90%) la  $\text{pH} \cong 4,5$ . Complexul este degradat în mediu puternic acid, astfel că de la  $\text{pH} < 1,5$  există doar ioni de mangan liberi.

Complexul 1 : 2 se formează de la  $\text{pH} > 5$  (figura 57), iar de la  $\text{pH} > 6$  este unic în soluție. S-a neglijat, atât pentru complecșii 1 : 1 cât și 1 : 2, posibilitatea formării la pH alcalin a hidroxocomplecșilor manganului cu anionul  $\text{OH}^-$ .

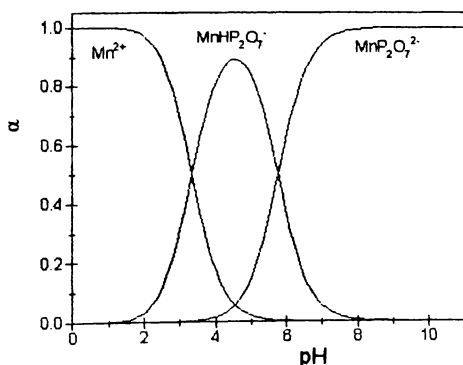


Figura 56 - Dependența de pH a fracției molare a diferitelor specii ale complecșilor 1 : 1 pentru sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă

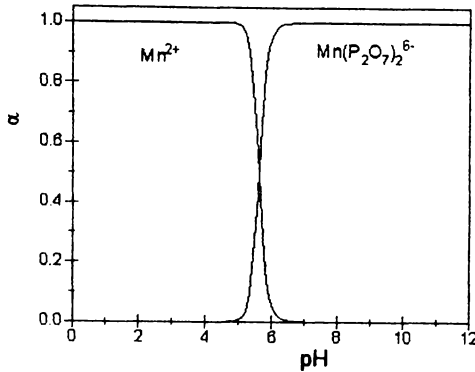


Figura 57 - Dependența de pH a fracției molare a complexului 1 : 2 pentru sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă.

Constantele condiționale globale de formare ale complexilor 1 : 1 și 1 : 2 se definesc:

$$\beta_1' = \frac{c_{MnL}'}{c_{Mn} \cdot c_L} \quad (B16)$$

$$\beta_2' = \frac{c_{MnL_2}'}{c_{Mn} \cdot (c_L)^2} \quad (B17)$$

unde:  $c_{MnL}'$  - concentrația tuturor formelor de complex 1 : 1 din soluție;  
 $c_{MnL_2}'$  - concentrația tuturor formelor de complex 1 : 2 din soluție;  
 $c_{Mn}'$  - concentrația tuturor ionilor de zinc din soluție, nelegați de anionul pirofosfat;  
 $c_L'$  - concentrația tuturor anionilor acidului pirofosforic din soluție.

Pe baza metodologiei utilizate la sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă, concentrațiile din relațiile B16 și B17 se exprimă cu:

$$c_{MnL}' = [MnP_2O_7^{2-}] \cdot (1 + \beta_3 \cdot \beta_1^{-1} \cdot [H^+]) = [MnP_2O_7^{2-}] \cdot \epsilon_{MnL(H)} \quad (B18)$$

Se consideră că  $Mn^{2+}$  formează cu anionul  $OH^-$  hidroxocomplecșii  $MnOH^+$  și  $Mn(OH)_3^-$  [120] și deci:

$$c_{Mn}' = [Mn^{2+}] \cdot (1 + K_{1h} K_w [H^+]^{-1} + K_{1h} K_{3h} K_w^3 [H^+]^{-3}) = [Mn^{2+}] \cdot \epsilon_{MnOH(H)} \quad (B19)$$

$$c_L' = [P_2O_7^{4-}] \cdot \alpha_{L(H)} \quad (B20)$$

$$c_{MnL_2}' = [Mn(P_2O_7)_2^{6-}] \quad (B21)$$

Pe baza relațiilor B18 - B21, constantele condiționale globale de formare se redefinesc cu:

$$\beta_1' = \beta_1 \cdot \frac{\epsilon_{\text{MnL(H)}}}{\epsilon_{\text{MnOH(H)}} \cdot \epsilon_{\text{L(H)}}} \quad (\text{B22})$$

$$\beta_2' = \beta_2 \cdot \frac{1}{\epsilon_{\text{MnOH(H)}} \cdot (\epsilon_{\text{L(H)}})^2} \quad (\text{B23})$$

În figura 58 sunt prezentate dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare a complexșilor 1 : 1 și 1 : 2 definite cu B22 și B23 și calculate cu valorile anterioare pentru constantele de formare ale complexșilor manganului cu anionul pirofosfat, ale constantelor de disociere acide ale acidului pirofosforic, la care se adaugă constantele de formare ale hidroxocomplexșilor manganului cu anionul  $\text{OH}^-$ :  $K_{1h} = 3,90$ ;  $K_{3h} = 4,40$  [120]. Reprezentarea grafică a funcțiilor B22 și B23 s-a realizat cu programul Origin 3.0.

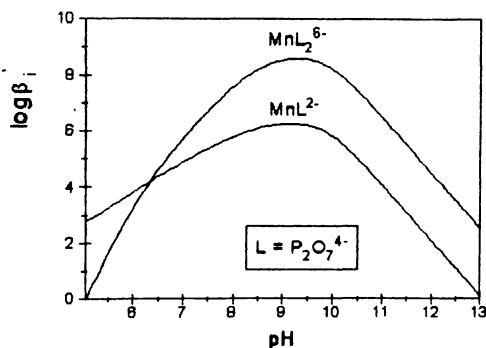


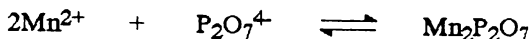
Figura 58 - Dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare ale complexșilor 1 : 1 și 1 : 2 ai ionului de mangan cu anionul pirofosfat ( $i = 1, 2$ )

Se observă că valorile maxime ale constantelor condiționale globale de formare ale complexșilor manganului cu anionul pirofosfat, se ating în soluții de  $\text{pH} = 8,5 - 9,5$ .

Și în acest caz pentru determinarea conținutului de mangan se poate utiliza metoda complexometrică [334], întrucât la  $\text{pH} \approx 10$  valorile  $\text{p}\beta_1' \approx 5$  și  $\text{p}\beta_2' \approx 8$  (figura 58) sunt mult mai mici decât valoarea  $\text{p}K' \approx 13$  pentru complexul  $\text{MnEDTA}^{2-}$  (figura 89).

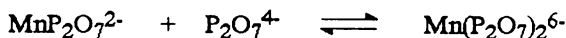
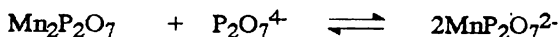
### c. Considerații asupra formării complexelor

Introducerea ligandului în soluția de sulfat de mangan (figura 48) determină apariția imediată a fazei solide datorită formării pirofosfatului de mangan:



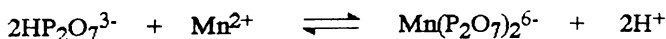
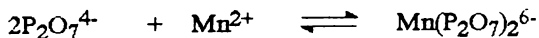
Până la raport molar L : Mn = 0,5 : 1 are loc creșterea cantității de precipitat din sistem, și deci scăderea conținutului de mangan din soluție până la limita dictată de solubilitatea  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

Adăugarea în continuare a ligandului produce saltul de pH de la raportul molar 0,5 : 1, după care urmează un domeniu tampon cu pH = 9 - 9,2. Experimental s-a atins pentru zona tampon raportul L : Mn = 4,5 : 1, dar grafic s-a reprezentat până la 2,5 : 1. La raport molar L : Mn > 0,5 : 1 cantitatea de precipitat scade, deci are loc dizolvarea pirofosfatului de mangan în prezența excesului de ligand. Dizolvarea are loc probabil conform echilibrelor:



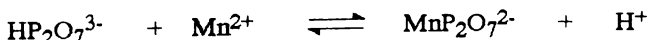
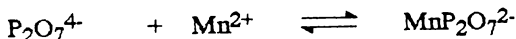
La valori mari ale raportului molar, specia dominantă este complexul 1 : 2, deoarece pH-ul din sistem (9,0 - 9,5) este pH-ul la care se formează anionul complex 1 : 2 (figura 50b). De asemenea conținutul de  $\text{Mn}^{2+}$  și ligand din sistem, corespunde valorilor pentru care este dominantă specia 1 : 2 (figura 55). Chiar dacă raportul L : Mn atinge valori mai ridicate (L : Mn ≤ 4,5 : 1) nu are loc dizolvarea completă a precipitatului.

Imediat la introducerea sulfatului de mangan în soluția ligandului (figura 50), prezența în soluție a anionilor pirofosfat  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  și  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  face posibilă formarea complexului 1 : 2. Valoarea pH-ului și a raportului molar L : Mn corespund domeniilor de existență a acestui complex (figura 55). Echilibrele ce însoțesc formarea complexului sunt:



Inflexiunea ce apare la raport molar Mn : L ≈ 0,5 (figura 49) poate fi atribuită formării complexului 1 : 2  $\text{Mn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ . De asemenea, pH-ul inflexiunii (pH = 9,2 - 9,4) corespunde formării complexului 1 : 2 (figura 50b).

Introducerea în continuare a ionilor de mangan, permite probabil și formarea anionului complex 1 : 1 conform echilibrelor:



Faza solidă ce apare în sistem de la raport molar Mn : L > 0,3 - 0,4 : 1 și pH = 9,5 - 10 (figura 50) se datorează formării în cantități mici a unui compus insolubil cu raport molar de combinare Mn : L = 1 : 1 ( $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ) [152]. La

introducerea în continuare în sistem a ionilor de  $Mn^{2+}$  se formează un produs solid cu raport molar de combinare  $Mn : L = 3 : 2$  ( $Na_2Mn_3(P_2O_7)_2$ ) [148]. Metoda variațiilor continue a pus și ea în evidență formarea acestui produs solid (figura 50c).

În apropierea raportului molar  $Mn : L = 3 : 2$ , conținutul de mangan și ligand din soluție este minim (vezi și figurile 52 și 53a). La adăugarea ionilor de mangan, are loc o scădere a valorii pH-lui, din cauza hidrolizei acide a ionilor liberi de mangan. Inflexiunea ce există la acest raport molar poate fi deci atribuită formării compusului insolubil cu raport molar de combinare  $Mn : L = 3 : 2$ .

Prin metoda seriilor izomolare, este pusă în evidență o inflexiune ce începe la o fracție molară a manganului corespunzătoare raportului molar  $Mn : L = 1 : 1$  și se termină la raportul molar  $2 : 1$  (figura 54b). Deoarece între aceste valori, conținutul de mangan din soluție este minim (figura 54a), inflexiunea nu poate fi atribuită doar formării complexului  $1 : 1$ . Scăderea de pH se datorează probabil hidrolizei acide a ionilor  $Mn^{2+}$  liberi (aflați în sistem în cantitate din ce în ce mai mare, cu creșterea fracției molare a manganului).

Domeniul de pH pentru care în sistem nu mai există fază solidă,  $pH > 8,8$  pentru soluțiile cu  $c < 0,006M$  (figura 51) și  $pH > 9,5 - 10$  pentru soluții cu  $c > 0,025M$  (figura 53) corespunde existenței în sistem a anionilor complecși  $1 : 2$   $Mn(P_2O_7)_2^{6-}$  (figura 57) și  $1 : 1$   $MnP_2O_7^{2-}$  (figura 56), dar fracția molară a manganului până la care în sistem nu apare fază solidă, pentru seriile izomolare cu  $c = 0,025 - 0,1M$  (figura 54a), corespunde domeniului de existență a anionului complex  $1 : 2$   $Mn(P_2O_7)_2^{6-}$  (figura 55). Pentru seria izomolară cu  $c = 0,2M$  apare fază solidă pentru întregul domeniu al fracției molare ( $f = 0 - 1$ ).

La valoarea pH-lui îngrășământului lichid ( $pH = 7,0 - 7,5$ ) valorile constantelor globale de formare ale complecșilor  $1 : 1$  și  $1 : 2$  sunt mici (figura 72) și deci ele nu pot fi utilizate în procesul de fabricare al îngrășământelor lichide complexe cu microelementul mangan, deoarece la introducerea în soluția NPK se pot forma fosfații de mangan amoniu, care micșorează conținutul de mangan din faza lichidă.

---

- S-a pus în evidență formarea în sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă a compusului insolubil cu raport molar de combinare  $Mn : L = 3 : 2$ , care se formează la introducerea ionilor  $Mn^{2+}$  în soluția de pirofosfat de sodiu, la raport molar  $Mn : L \geq 3 : 2$ .

- La introducerea ligandului în soluția de sulfat de mangan la  $pH = 5 - 6$  se separă pirofosfatul de mangan  $Mn_2P_2O_7$ .



- În soluțiile cu  $c \geq 0,05M$  există în permanență faza solidă la  $pH = 5 - 10$ .

- Prin metoda variațiilor continue s-a pus în evidență formarea în soluții cu  $c < 0,006M$  a anionilor complecși solubili 1 : 1 ( $pH = 6,5 - 7,5$ ) și 1 : 2 ( $pH = 9,5$ ). La  $pH > 9$  este dominant complexul 1 : 2.

- Pentru obținerea unei soluții limpezi și stabile în sistemul studiat sunt necesare în cazul soluțiilor izomolare respectarea următoarelor condiții:

- raport molar  $L : Mn > 1,4 : 1$  și  $pH > 9,5$  pentru soluții cu  $c < 0,025M$ ;

- raport molar  $L : Mn > 10 : 1$  și  $pH > 10$  pentru soluții cu  $c = 0,05M-0,1M$ .

- Pentru evitarea separării fazei solide la introducerea sulfatului de mangan în soluția de pirofosfat de sodiu ( $c \leq 0,1M$ ) este necesar să se realizeze un raport molar  $L : Mn > 3,3$  și  $pH > 9,5$ .

- Soluțiile limpezi obținute nu pot fi utilizate în producerea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente, deoarece la introducerea în soluția NPK se pot forma fosfații de mangan amoniu, care micșorează conținutul de mangan din faza lichidă.

### *C. Studii asupra formării complecșilor în sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă [339, 345]*

#### a. Date experimentale

Datele experimentale referitoare la formarea complecșilor în sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă sunt prezentate în figurile 59 - 62.

Din datele experimentale rezultă o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul molar  $L : Zn$  (figura 59), respectiv  $Zn : L$  (figura 60). Sulfatul de potasiu, ureea și amestecurile lor nu au nici o influență asupra alurei curbei dependenței pH-ului de raportul molar  $L : Zn$ , respectiv  $Zn : L$ .

Toate curbele corespunzătoare prezintă o inflexiune la raport molar 1 : 1. La introducerea sulfatului de zinc în soluția de tripolifosfat de sodiu, în prezența ureei se observă o inflexiune și la raport molar  $L : Zn = 0,5 : 1$  (figura 59). Din sistem se separă fază solidă la raport molar  $L : Zn = 0,2 - 0,8 : 1$  (figura 59), respectiv  $Zn : L > 1,6 : 1$  ( $1,2 : 1$  în prezența sulfatului de potasiu) (figura 60).

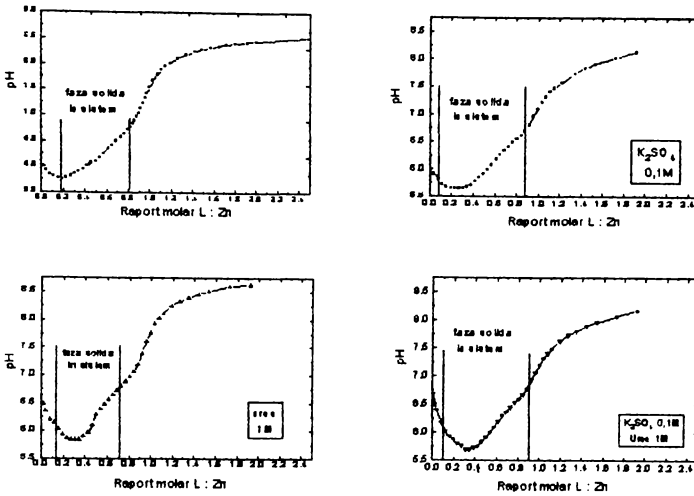


Figura 59 - Dependența pH-ului de raportul molar L : Zn pentru o soluție de  $ZnSO_4$  0,1M în care se introduce o soluție de  $Na_5P_3O_{10}$   $2 \cdot 10^{-2}M$

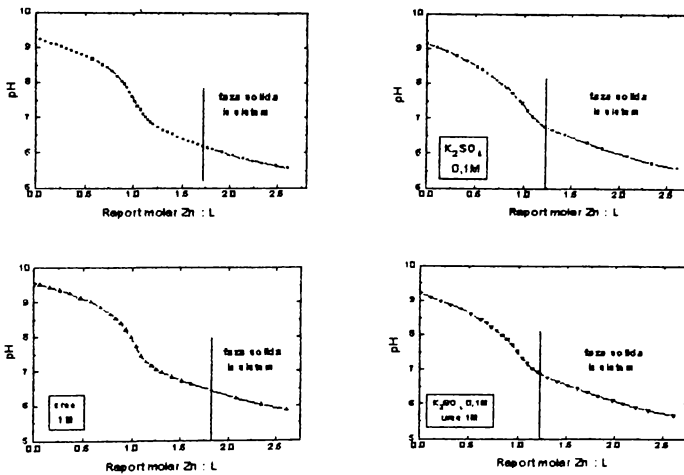


Figura 60 - Dependența pH-ului de raportul molar Zn : L pentru o soluție de  $Na_5P_3O_{10}$  0,1M în care se introduce o soluție de  $ZnSO_4$   $2 \cdot 10^{-2}M$

Metoda variațiilor continue a pus în evidență formarea în sistem a anionilor complecși cu raport molar de combinare Zn : L = 2 : 1  $Zn_2P_3O_{10}^{4-}$  la pH = 6,2

(figura 61a), 3 : 2  $Zn_3(P_3O_{10})_2^{4-}$  la pH = 6,5 (figura 61b), 1 : 1  $ZnP_3O_{10}^{3-}$  la pH = 7,0 (figura 61c) și 1 : 2  $Zn(P_3O_{10})_2^{8-}$  la pH = 9,3 (figura 61d).

Datele experimentale redată în figura 62 arată că pe ambele curbe avem inflexiuni la  $x = 0,7$  (figura 62a) și  $x = 0,75$  (figura 62b), ce corespund anionului complex cu raport molar de combinare 2 : 1.

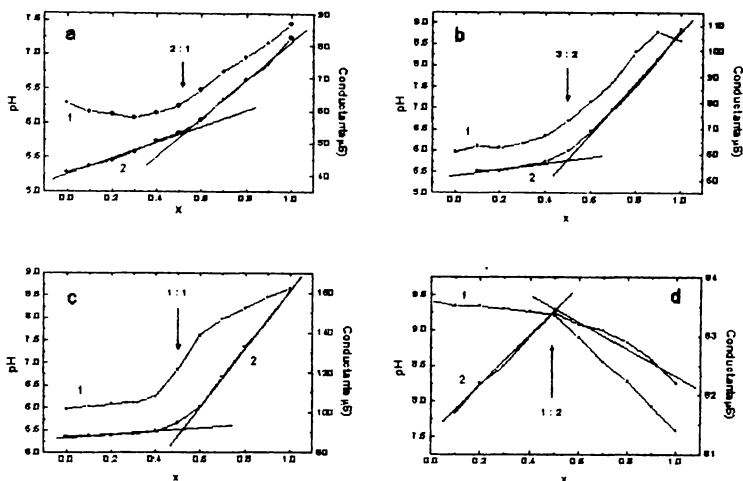


Figura 61 - Dependența pH-lui (1) și a conductanței (2) soluțiilor de fracția molară a soluției A.

[A - amestec  $ZnSO_4$  0,003M și  $Na_5P_3O_{10}$  0,003M, B -  $ZnSO_4$  0,003M (figura a); A - amestec  $ZnSO_4$  0,002M și  $Na_5P_3O_{10}$  0,004M, B -  $ZnSO_4$  0,004M (figura b); A - amestec  $ZnSO_4$  0,003M și  $Na_5P_3O_{10}$  0,006M, B -  $ZnSO_4$  0,003M (figura c); A - amestec  $ZnSO_4$  0,006M și  $Na_5P_3O_{10}$  0,006M, B -  $Na_5P_3O_{10}$  0,006M (figura d)]

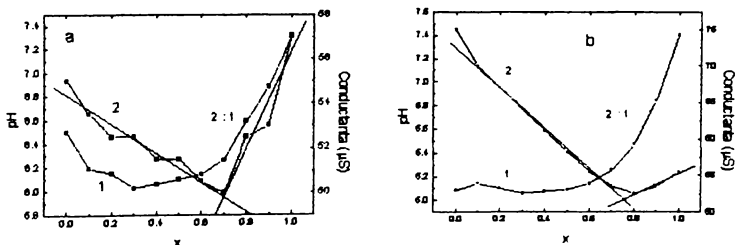


Figura 62 - Dependența pH-lui (1) și a conductanței (2) soluțiilor de fracția molară a soluției A.

[A - amestec  $ZnSO_4$  0,002M și  $Na_5P_3O_{10}$  0,002M, B -  $ZnSO_4$  0,004M (figura a); A - amestec  $ZnSO_4$  0,002M și  $Na_5P_3O_{10}$  0,002M, B -  $ZnSO_4$  0,006M (figura b)]

Datele experimentale obținute prin metoda variațiilor continue, arată că între conținutul de zinc din soluție și pH (figura 63), respectiv raportul molar L : Zn (figura 64), există o dependență bine definită (pentru soluții din care se separă fază solidă).

Se observă că în cazul soluțiilor diluate ( $c < 0,006M$ ) faza solidă apare la  $pH = 6 - 7$ , conținutul maxim al fazei solide fiind la  $pH \cong 6,1 - 6,2$  (figura 63). Pentru raport molar L : Zn  $< 0,7$  din sistem se separă fază solidă, conținutul maxim fiind la raport 0,2 - 0,4 (figura 64). Soluția este limpede de la  $pH > 7$ , respectiv raport molar L : Zn  $> 0,7$ .

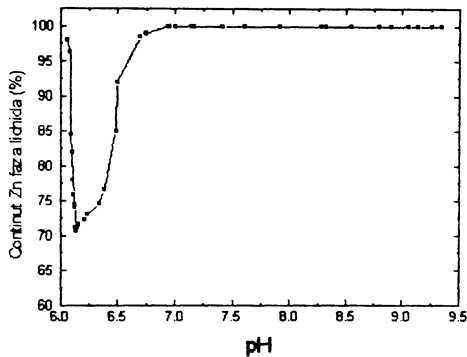


Figura 63 - Dependența de pH a conținutului de zinc din soluțiile diluate ( $c < 0,006M$ ) utilizate în metoda variațiilor continue pentru sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă

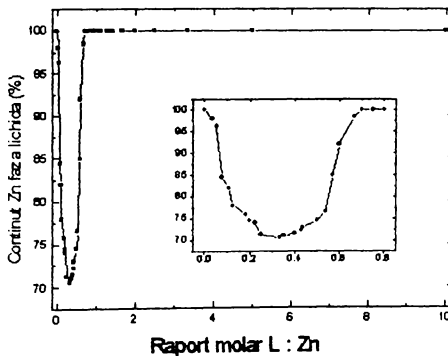


Figura 64 - Dependența de raportul molar L : Zn a conținutului de zinc din soluțiile diluate ( $c < 0,006M$ ) utilizate în metoda variațiilor continue pentru sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă

Datele experimentale obținute prin metoda seriilor izomolare sunt prezentate în figurile 65 și 66.

Domeniul de pH în care se separă fază solidă depinde de concentrația seriei izomolare (figura 65). Si valoarea fracției molare a zincului la care din sistem se separă fază solidă depinde de concentrația seriei izomolare (figura 66).

În soluțiile izomolare cu  $c \geq 0,2M$ , conținutul minim de zinc din soluție corespunde formării produsului solid cu raport molar de combinare  $Zn : L = 1 : 1$ . În soluțiile izomolare mai diluate ( $c = 0,05 - 0,1M$ ), conținutul minim de zinc din soluție corespunde formării produsului solid cu raport molar de combinare  $Zn : L = 2 : 1$ .

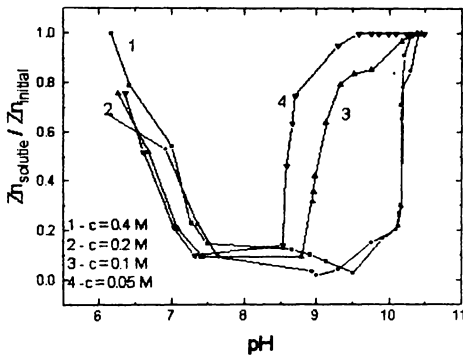


Figura 65 - Dependenta gradului de solubilizare al zincului de pH pentru diferite serii izomolare în sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă

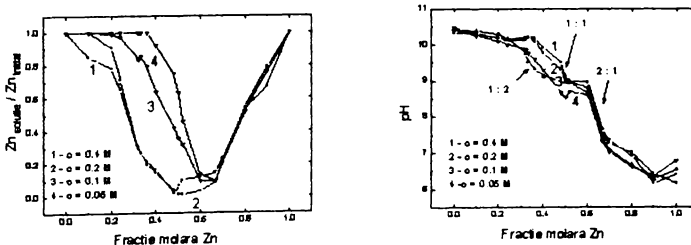


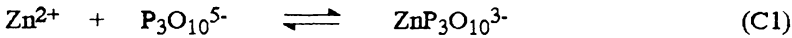
Figura 66 - Dependenta gradului de solubilizare al zincului (a) și a pH-ului (b) de fracția molară a zincului din sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă

### b. Distribuția speciilor complexelor zincului cu anionul tripolifosfat

Pentru interpretarea datelor experimentale, s-au calculat pe baza datelor din literatură și s-au reprezentat grafic pentru sistemul  $Zn^{2+} - P_3O_{10}^{5-} - H_2O$ :

- fracția molară a diferitelor specii, funcție de concentrația ligandului și concentrația zincului (figurile 67 și 68);
- dependența de pH a fracției molare a diferitelor specii ale complexelor 1 : 1 și 1 : 2 (figurile 69 și 70);
- dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare a complexelor 1 : 1 și 1 : 2 (figura 72).

Datele de literatură arată existența complexelor 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1 și 1 : 2 pentru sistemul studiat (tabelul 11). La formarea complexelor concură echilibrele:



$$K_1 = \beta_1 = \frac{[ZnP_3O_{10}^{3-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [P_3O_{10}^{5-}]}$$



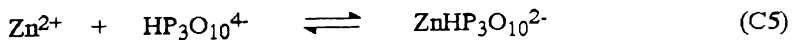
$$K_2 = \frac{[Zn(P_3O_{10})_2^{8-}]}{[ZnP_3O_{10}^{3-}] \cdot [P_3O_{10}^{5-}]} \quad \beta_2 = K_1 \cdot K_2 = \frac{[Zn(P_3O_{10})_2^{8-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [P_3O_{10}^{5-}]^2}$$



$$K_3 = \frac{[Zn_3(P_3O_{10})_4^{4-}]}{[ZnP_3O_{10}^{3-}]^2 \cdot [Zn^{2+}]} \quad \beta_3 = K_3 \cdot K_1^2 = \frac{[Zn_3(P_3O_{10})_4^{4-}]}{[Zn^{2+}]^3 \cdot [P_3O_{10}^{5-}]^2}$$



$$K_4 = \frac{[Zn_2P_3O_{10}^{-}]}{[ZnP_3O_{10}^{3-}] \cdot [Zn^{2+}]} \quad \beta_4 = K_4 \cdot K_1 = \frac{[Zn_2P_3O_{10}^{-}]}{[Zn^{2+}]^2 \cdot [P_3O_{10}^{5-}]}$$



$$K_{1H} = \frac{[ZnHP_3O_{10}^{2-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [HP_3O_{10}^{4-}]} \quad \beta_5 = \frac{K_{1H}}{K_{sa}} = \frac{[ZnHP_3O_{10}^{2-}]}{[Zn^{2+}] \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot [H^+]}$$



$$K_{1b} = \frac{[Zn(OH)P_3O_{10}^{4-}]}{[ZnP_3O_{10}^{3-}] \cdot [OH^{-}]} \quad \beta_6 = K_{1b} \cdot K_1 \cdot K_w = \frac{[Zn(OH)P_3O_{10}^{4-}] \cdot [H^+]}{[Zn^{2+}] \cdot [P_3O_{10}^{5-}]}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^{-}]$$

S-au folosit notațiile:

$K_1, K_2, K_3, K_4, K_{1H}, K_{1b}$  - constantele de formare ale complexelor;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6$  - constantele globale de formare ale complexșilor;  
 $K_{5a}$  - constanta acidă de disociere a acidului tripolifosforic (treapta a 5-a);  
 $K_w$  - produsul ionic al apei.

Deoarece în sistem se formează și complexi polimetaliți (2 : 1 și 3 : 2), fracția molară a diferitelor specii se poate calcula în funcție de concentrația ligandului și concentrația metalului.

Concentrația totală a zincului este dată de suma:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] + [ZnP_3O_{10}^{3-}] + [Zn(P_3O_{10})_2^{8-}] + 3[Zn_3(P_3O_{10})_2^{4-}] + 2[Zn_2P_3O_{10}^{-}] \quad (C7)$$

Tinând cont de constantele de formare definite pentru echilibrele C1 - C4, concentrația totală a zincului se redefinește prin:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}](1 + \beta_1[P_3O_{10}^{5-}] + \beta_2[P_3O_{10}^{5-}]^2 + 3\beta_3[Zn^{2+}]^2[P_3O_{10}^{5-}]^2 + 2\beta_4[Zn^{2+}][P_3O_{10}^{5-}]) \quad (C8)$$

Prin urmare, fracția molară a diferitelor specii se calculează cu funcțiile:

$$\alpha_{Zn} = 1 / (1 + \beta_1[P_3O_{10}^{5-}] + \beta_2[P_3O_{10}^{5-}]^2 + 3\beta_3[Zn^{2+}]^2[P_3O_{10}^{5-}]^2 + 2\beta_4[Zn^{2+}][P_3O_{10}^{5-}]) \quad (C9)$$

$$\alpha_{ZnL} = \beta_1[P_3O_{10}^{5-}] \cdot \alpha_{Zn} \quad (C10)$$

$$\alpha_{ZnL2} = \beta_2[P_3O_{10}^{5-}]^2 \cdot \alpha_{Zn} \quad (C11)$$

$$\alpha_{Zn3L2} = \beta_3[Zn^{2+}]^2[P_3O_{10}^{5-}]^2 \cdot \alpha_{Zn} \quad (C12)$$

$$\alpha_{Zn2L} = \beta_4[Zn^{2+}][P_3O_{10}^{5-}] \cdot \alpha_{Zn} \quad (C13)$$

Se observă că fracția molară a speciilor definite cu funcțiile C9 - C13 sunt funcții reale de două variabile independente  $z = f(x, y)$ , unde:

$z = \alpha_{specie}$  - variabila dependentă;

$x = pZn = 10^{-[Zn^{2+}]}$  - variabilă independentă;

$y = pL = 10^{-[P_3O_{10}^{5-}]}$  - variabilă independentă.

Cu programul MathCAD 3.0 s-a trasat tridimensional funcția  $z = f(x, y)$ . Esența reprezentării grafice spațiale cu programul MathCAD constă în definirea matricii care conține cotele suprafeței  $z_{(i,j)} = f(x_i, y_j)$  calculate pentru o rețea dreptunghiulară de puncte [342]:

$$(x_i, y_j), \quad i = 0, \dots, m; \quad j = 0, \dots, n; \quad n, m \in \mathbb{N}$$

Programul permite:

- rotirea reprezentării în jurul axei  $z$  (0 - 90°);
- înălțarea în raport cu planul  $xOy$ ;
- opțiune pentru liniile ascunse;
- modificarea imaginii verticale a suprafeței.

Suprafețele  $z_{(i,j)}$  ce se reprezintă grafic, sunt definite cu funcțiile C9 - C13. Rețeaua dreptunghiulară de puncte  $(x_i, y_j)$  se definește cu:

$$n := 20$$

$$i := 0 .. n$$

$$j := 0 .. n$$

$$x_i := a \cdot i$$

$$y_j := b \cdot j \text{ (coeficienții } a \text{ și } b \text{ dau limitele axelor } x, \text{ respectiv } y)$$

Matricea ce conține cotele suprafeței se definește cu relația:

$$M_{(i,j)} := f[x_i, y_j]$$

Deoarece lui  $n$  i se atribuie valoarea 20 ( $n := 20$ ), suprafața  $z_{(i,j)}$  este definită cu ajutorul a 400 puncte, având dimensiunile  $20 \cdot a / 20 \cdot b$ . Valorile coeficienților  $a$  și  $b$ , ce dau limitele axelor  $x = pZn$ , respectiv  $y = pL$  sunt prezentate în tabelul 47.

Modul de prezentare al graficului tridimensional permite citirea coordonatelor unui punct de pe suprafață, ținând cont că distanța dintre două linii succesive este "a" unități  $pZn$ , respectiv "b" unități  $pL$ . Atribuind lui  $n$  o altă valoare și modificând valorile lui "a" și "b" și forma funcțiilor de grad I ce definesc  $x_i$  și  $y_j$ , se poate modifica distanța dintre două linii succesive și limitele axelor  $x$  și  $y$ .

În figura 67 sunt prezentate spațial fracțiile molare definite cu C9 - C13 și calculate pentru valorile:  $K_1 = 2 \cdot 10^7$ ;  $K_2 = 1,35 \cdot 10^4$ ;  $K_3 = 148$ ;  $K_4 = 141$  [195];  $K_{5a} = 6,92 \cdot 10^{-9}$ ;  $K_w = 10^{-14}$ .

Tabelul 47 - Coeficienții  $a$  și  $b$ , unghiul de rotire al figurii ( $\gamma_z$ ) în jurul axei  $z$  și valoarea maximă pentru funcțiile  $\alpha$  (C9 - C13)

Nr. crt.	Specia (funcția)	a	b	$\gamma_z$	$\alpha_{\max}$ (%)
1.	$Zn^{2+}$ (C9)	0,35	0,35	25	100
2.	$ZnP_3O_{10}^{3-}$ (C10)	0,35	0,25	30	97,5
3.	$Zn(P_3O_{10})_2^{8-}$ (C11)	0,35	0,2	15	100
4.	$Zn_3(P_3O_{10})_2^{4+}$ (C12)	0,2	0,25	45	33,2
5.	$Zn_2P_3O_{10}^-$ (C13)	0,1	0,35	15	49,8

Proiecția acestor reprezentări spațiale pe direcția  $z$ , sunt grupate în figura 68, în care sunt puse în evidență domeniile cu valori maxime pentru speciile  $\alpha$  definite cu C9 - C13, precum și domeniile de existență ale acestor specii.

Rezultă din figurile 67 și 68 că în soluțiile mai diluate se formează complecși 1 : 1 și 1 : 2. În soluții cu concentrație mare de zinc și tripolifosfat, se formează complecșii 3 : 2 și 2 : 1 și se poate separa fază solidă din sistem.



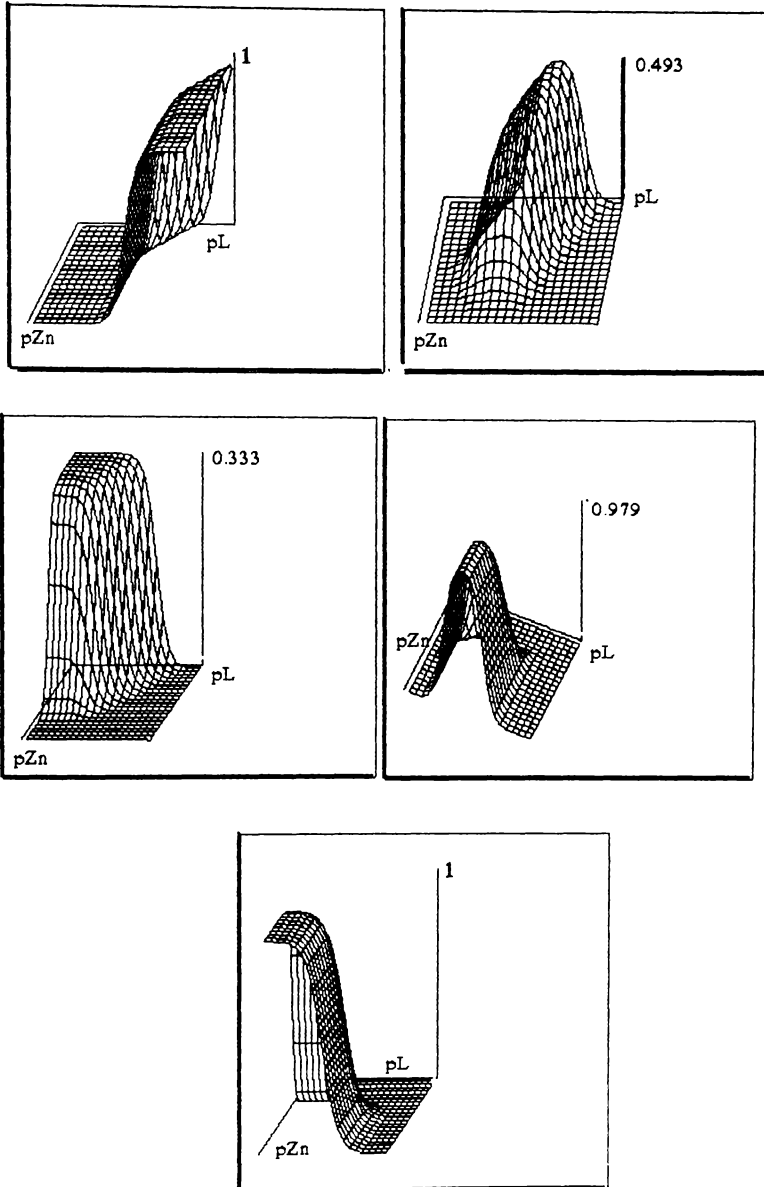


Figura 67 - Reprezentarea spațială a fracțiilor molare definite cu funcțiile

C9 - C13

(1 -  $Zn^{2+}$ ; 2 -  $Zn_2P_3O_{10}^-$ ; 3 -  $Zn_3(P_3O_{10})_2^{4-}$ ; 4 -  $ZnP_3O_{10}^{3-}$ ;  
5 -  $Zn(P_3O_{10})_2^{8-}$ )

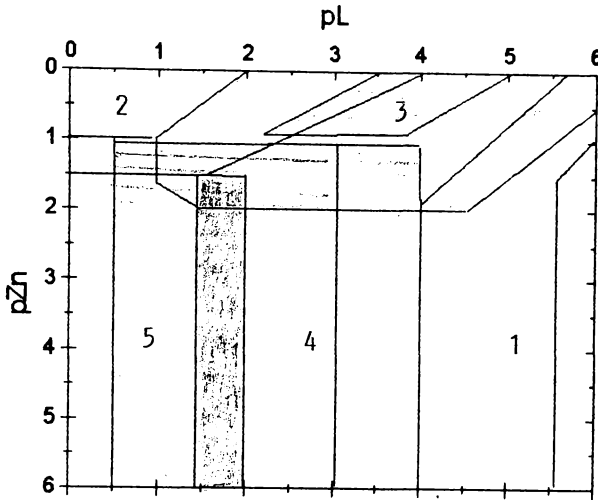


Figura 68 - Domeniile de existență a speciilor complexelor zincului cu anionul tripolifosfat delimitate cu ajutorul reprezentărilor spațiale din figura 66.

(1 -  $Zn^{2+}$ ; 2 -  $Zn_2P_3O_{10}^{-}$ ; 3 -  $Zn_3(P_3O_{10})_2^{4-}$ ; 4 -  $ZnP_3O_{10}^{3-}$ ; 5 -  $Zn(P_3O_{10})_2^{8-}$ )

Aceste date obținute prin calcul sunt confirmate de datele experimentale prezentate anterior.

Pentru calculul dependenței de pH a speciilor complexelor ionilor de zinc cu anionul tripolifosfat, se ține cont că pentru complexii 1 : 1 există atât specia protonată cât și hidroxocomplexul. Întrucât în sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă, soluțiile limpezi se obțin la raporturi  $L : Zn \geq 1$ , se prezintă dependența de pH a fracțiilor molare numai pentru complexii 1 : 1 și 1 : 2.

Pentru complexul 1 : 1, concentrația totală a zincului se exprimă cu suma:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] + [ZnP_3O_{10}^{3-}] + [ZnHP_3O_{10}^{2-}] + [ZnOHP_3O_{10}^{4-}] \quad (C14)$$

Tinând cont de constantele de formare definite pentru echilibrele C1, C5 și C6, concentrația totală a zincului se redefiniște prin:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] \cdot (1 + \beta_1 [P_3O_{10}^{5-}] + \beta_5 [P_3O_{10}^{5-}][H^+] + \beta_6 [P_3O_{10}^{5-}][H^+]^{-1}) \quad (C15)$$

Acidul tripolifosforic este un acid polibazic și deci disociază în trepte. Termenul  $[P_3O_{10}^{5-}]$  depinde de pH, prin relații asemănătoare cu A12 și A13. Pentru o concentrație a acidului tripolifosforic 0,1M, concentrația anionului  $[P_3O_{10}^{5-}]$  se calculează cu:

$$[P_3O_{10}^{5-}] = 0,1 \cdot \alpha_{L(H)}^{-1} \quad (C16)$$

iar coeficientul de reacție competitivă se definește cu:

$$\alpha_{L(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{5a}} + \frac{[H^+]^2}{K_{4a} \cdot K_{5a}} + \dots + \frac{[H^+]^5}{K_{1a} \cdot K_{2a} \cdot K_{3a} \cdot K_{4a} \cdot K_{5a}} \quad (C17)$$

Prin urmare, fracția molară a diferitelor specii se calculează cu funcțiile:

$$\alpha_{Zn} = (1 + \beta_1[P_3O_{10}^{5-}] + \beta_5[P_3O_{10}^{5-}][H^+] + \beta_6[P_3O_{10}^{5-}][H^+]^{-1})^{-1} \quad (C18)$$

$$\alpha_{ZnHL} = \beta_5[P_3O_{10}^{5-}][H^+] \alpha_{Zn} \quad (C19)$$

$$\alpha_{ZnL} = \beta_1[P_3O_{10}^{5-}] \alpha_{Zn} \quad (C20)$$

$$\alpha_{ZnOHL} = \beta_6[P_3O_{10}^{5-}][H^+]^{-1} \alpha_{Zn} \quad (C21)$$

Pentru complexul 1 : 2, concentrația totală a zincului se exprimă cu suma:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}] + [Zn(P_3O_{10})_2^{8-}] \quad (C22)$$

care ținând cont de constanta de formare definită cu C2, devine:

$$c_{Zn} = [Zn^{2+}](1 + \beta_2[P_3O_{10}^{5-}]^2) \quad (C23)$$

Fracțiile molare corespunzătoare se definesc, analog complexilor 1 : 1 cu relațiile:

$$\alpha_{Zn} = (1 + \beta_2[P_3O_{10}^{5-}]^2)^{-1} \quad (C24)$$

$$\alpha_{ZnL2} = \beta_2[P_3O_{10}^{5-}]^2 \cdot \alpha_{Zn} \quad (C25)$$

În figurile 69 și 70 sunt prezentate dependența de pH a fracțiilor molare ale diferitelor specii ale complexilor 1 : 1 definite cu funcțiile C18 - C21, respectiv 1 : 2 definite cu funcțiile C24 și C25 și calculate pentru următoarele valori:  $K_1 = 2 \cdot 10^7$ ;  $K_2 = 1,35 \cdot 10^4$ ;  $K_3 = 138$ ;  $K_4 = 141$  [195];  $K_{1H} = 2,29 \cdot 10^4$  [191];  $K_{1b} = 1995$  [123];  $K_w = 10^{-14}$ ;  $K_{1a} = 0,5$ ;  $K_{2a} = 0,13$ ;  $K_{3a} = 2,88 \cdot 10^{-2}$  [121];  $K_{4a} = 2 \cdot 10^{-6}$ ;  $K_{5a} = 6,92 \cdot 10^{-9}$ .

Valorile constantelor acide de disociere  $K_{4a}$  și  $K_{5a}$  ale acidului tripolifosforic, s-au determinat experimental prin titrarea unei soluții de tripolifosfat de sodiu 0,01M cu HCl 0,2N, conform metodei descrise în literatură [218].

Se observă (figura 69) că anionul 1 : 1 există în domeniul de pH = 4 - 12, fracția sa molară având valoare maximă (100%) la pH = 7 - 9. Cu micșorarea pH-ului se formează complexul 1 : 1 protonat, care la pH  $\cong$  4 are valoare maximă pentru fracția molară (93%). Atomul de hidrogen din complexul protonat este legat la atomul de oxigen al unui tetraedru  $PO_4$  terminal.

Dacă în complexul 1 : 1 ligandul este tridentat, în complexul 1 : 1 protonat ligandul este bidentat, hexacoordinarea zincului realizându-se cu un număr corespunzător de molecule de apă [191]. Structurile unor complecși ai zincului cu anionul tripolifosfat sunt prezentate în figura 71. În aceste structuri, ligandul este bidentat.

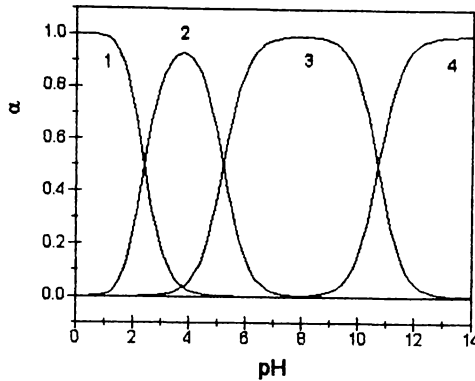


Figura 69 - Dependenta de pH a fracției molare a diferitelor specii ale complexelor 1 : 1 pentru sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă.  
(1-  $[Zn^{2+}]$ ; 2 -  $[ZnHP_3O_{10}^{2-}]$ ; 3 -  $[ZnP_3O_{10}^{3-}]$ ; 4 -  $[Zn(OH)P_3O_{10}^{4-}]$ )

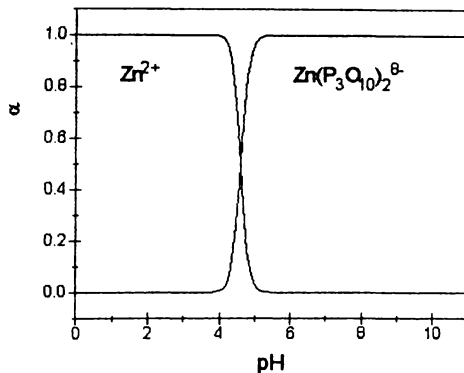


Figura 70 - Dependenta de pH a fracției molare a complexului 1 : 2 pentru sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă.

Micșorarea pH-ului contribuie la dispariția complexului 1 : 1, în soluție apărând ionii de zinc, care de la  $pH < 1,5$  sunt complect liberi. Cu mărirea pH-ului ( $pH > 9$ ), o moleculă de apă din sfera de coordinare a zincului este înlocuită de un anion  $OH^-$ , formându-se astfel hidroxocomplexul, care de la  $pH > 12$  este dominant în soluție.

Deoarece  $Zn^{2+}$  are numărul de coordinare 6, la un exces suficient de mare de anion tripolifosfat, ionul de zinc poate forma 4 legături complexe prin legarea celui de-al doilea anion tripolifosfat.

Spre deosebire de legarea primului anion tripolifosfat, când prin complexare se produce neutralizarea sarcinii negative a celor doi oxigeni legați la zinc, în cazul legării celui de-al doilea anion tripolifosfat sarcina negativă a celor doi oxigeni implicați în formarea legăturii complexe cu zincul nu mai este neutralizată (figura 71). Din acest motiv, cele două etape de complexare nu sunt energetic egale [195].

Complexul 1 : 2 se formează de la  $\text{pH} > 4,5$  iar de la  $\text{pH} > 5$  fracția lui molară este maximă (100%) (figura 70). La fel ca și în cazul complexului 1 : 2 cu anionul pirofosfat, nu s-a semnalat formarea complexului protonat sau a hidroxocomplexului. Nu s-a ținut cont, atât pentru complexii 1 : 1 cât și 1 : 2, de posibilitatea formării la pH alcalin a hidroxocomplecșilor zincului cu anionul  $\text{OH}^-$ .

În mediu acid ( $\text{pH} < 4$ ), complexul 1 : 2 este distrus, în soluție existând doar ionii  $\text{Zn}^{2+}$ .

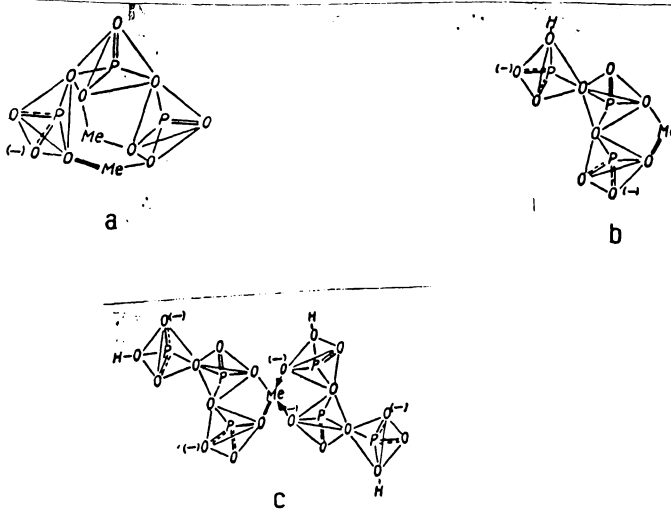


Figura 71 - Structura unor complecși ai zincului cu anionul tripolifosfat [195] (a -  $\text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^-$ ; b -  $\text{ZnP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ ; c -  $\text{Zn}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{8-}$ )

Constantele condiționale globale de formare a complecșilor 1 : 1 și 1 : 2 se definesc tot cu relațiile A22 și A23, cu precizarea că:

$c_{\text{Zn}}^1$  - reprezintă concentrația tuturor ionilor de zinc din soluție, nelegați de anionul tripolifosfat;

$c_{\text{L}}^1$  - concentrația tuturor anionilor acidului tripolifosforic din soluție

Concentrația tuturor formelor de complex 1 : 1 din soluție se definește cu suma:

$$c_{ZnL'} = [ZnP_3O_{10}^{3-}] + [ZnHP_3O_{10}^{2-}] + [ZnOHP_3O_{10}^{4-}] \quad (C26)$$

Tinând eont de C1, C3 și C4, suma devine:

$$c_{ZnL'} = [ZnP_3O_{10}^{3-}] \cdot (1 + \beta_3 \cdot \beta_1^{-1} \cdot [H^+] + \beta_4 \cdot \beta_1^{-1} \cdot [H^+]^{-1}) = [ZnP_3O_{10}^{3-}] \cdot \varepsilon_{ZnL(H)} \quad (C27)$$

Considerând că ionii  $Zn^{2+}$  liberi, formează hidroxocomplecși cu anionul  $OH^-$ , ținând cont de A26 și constantele de formare ale acestor hidroxocomplecși [120],  $c_{Zn'}$  se poate exprima cu:

$$c_{Zn'} = [Zn^{2+}] \cdot (1 + K_{1h}K_w[H^+]^{-1} + K_{1h}K_{2h}K_w^2[H^+]^{-2} + K_{1h}K_{2h}K_{3h}K_w^3[H^+]^{-3} + K_{1h}K_{2h}K_{3h}K_{1h}K_w^4[H^+]^{-4}) = [Zn^{2+}] \cdot \varepsilon_{ZnOH(H)} \quad (C28)$$

Concentrația tuturor anionilor acidului tripolifosforic din soluție se definește cu ajutorul sumei:

$$c_L' = [P_3O_{10}^{5-}] + [HP_3O_{10}^{4-}] + [H_2P_3O_{10}^{3-}] + [H_3P_3O_{10}^{2-}] + [H_4P_3O_{10}^{-}] + [H_5P_3O_{10}] \quad (C29)$$

care ținând cont de constantele acide de disociere ale acidului tripolifosforic devine:

$$c_L' = [P_2O_7^{4-}] \cdot \alpha_{L(H)} \quad (C30)$$

( $\alpha_{L(H)}$  - este definit cu C17)

Concentrația tuturor formelor de complex 1 : 2 din soluție este:

$$c_{ZnL2'} = [Zn(P_3O_{10})_2^{8-}] \quad (C31)$$

Pe baza relațiilor C27 - C31, constantele globale de formare se redefinesc cu:

$$\beta_1' = \beta_1 \cdot \frac{\varepsilon_{ZnL(H)}}{\varepsilon_{ZnOH(H)} \cdot \varepsilon_{L(H)}} \quad (C32)$$

$$\beta_2' = \beta_2 \cdot \frac{1}{\varepsilon_{ZnOH(H)} \cdot (\varepsilon_{L(H)})^2} \quad (C33)$$

În figura 72 sunt prezentate dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare a complecșilor 1 : 1 și 1 : 2, definite cu C32 și C33 și calculate cu valorile prezentate anterior pentru:

- constantele de formare ale complecșilor zincului cu anionul tripolifosfat;
- constantele de disociere acide ale acidului tripolifosforic;
- constantele de formare ale hidroxocomplecșilor zincului cu anionul  $OH^-$ .

Se observă că în soluții de  $pH \cong 8$ , constantele condiționale globale de formare ale complecșilor zincului cu anionul tripolifosfat au valoare maximă. Întrucât la  $pH \cong 10$ ,  $p\beta_1' \cong 4$  și  $p\beta_2' \cong 8$  (figura 72), se poate utiliza metoda complexometrică [334] pentru determinarea conținutului total de zinc din soluție ( $pK' \cong 13,5$ ) (figura 89).

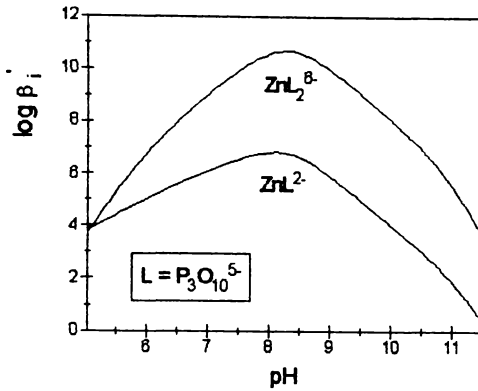
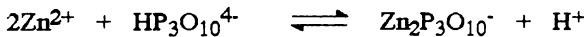
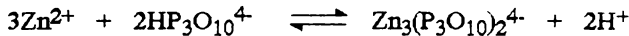


Figura 72 - Dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare ale complexilor 1 : 1 și 1 : 2 ai ionului de zinc cu anionul tripolifosfat ( $i = 1, 2$ )

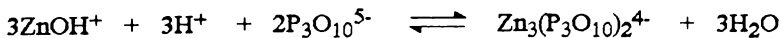
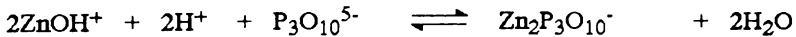
### c. Considerații asupra formării complexelor

Inițial, la introducerea tripolifosfatului de sodiu în soluția de sulfat de zinc (figura 59), micșorarea pH-ului se datorează echilibrelor:

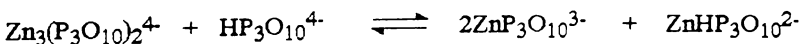
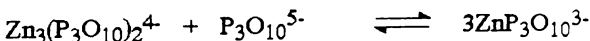
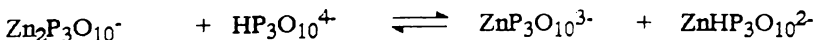
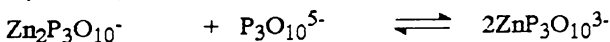


Concomitent se separă și produșii solizi cu raport molar similar.

Protonii eliberați sunt consumați pentru formarea complexelor 2 : 1 și 3 : 2, respectiv produșii solizi similari.

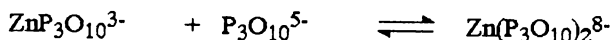


La adăugarea ligandului are loc dizolvarea precipitatelor și formarea din complexii 3 : 2 și 2 : 1 a complexelor 1 : 1

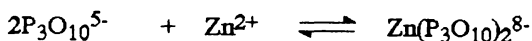


Inflexiunea de la raportul molar  $L : Zn = 1$  poate fi atribuită formării complexului  $1 : 1$ , deoarece pH-ul inflexiunii ( $pH = 7 - 7,5$ ) corespunde pH-lui de formare a complexului  $1 : 1$  (figura 61c).

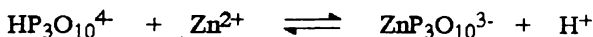
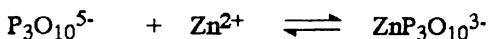
Introducerea în continuare a ligandului, face posibilă și apariția complexului  $1 : 2$ , pH-ul din sistem fiind în domeniul de existență al acestui complex (figura 70):



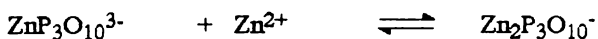
La introducerea sulfatului de zinc în soluția de tripolifosfat de sodiu (figura 60) are loc formarea complexului  $1 : 2$  deoarece pH-ul din sistem (figurile 61d și 70) și concentrațiile (figurile 67 și 68), sunt în domeniul de existență a complexului):



Micșorarea pH-lui la introducerea în continuare a ionilor de zinc, duce la apariția complexului  $1 : 1$ , întrucât sunt create condițiile de formare a acestui complex (figurile 61c, și 69):



La introducerea mai departe a zincului în sistem, se formează complecșii  $3 : 2$  și  $2 : 1$  și produșii solizi similari:



Se observă din figurile 67 și 68 că domeniile de existență ale complecșilor  $2 : 1$ ,  $3 : 2$ ,  $1 : 1$  și  $1 : 2$  sunt distincte și deci prin metoda variațiilor continue se poate pune în evidență formarea lor.

Metoda seriilor izomolare a pus în evidență pentru seriile cu  $c = 0,05M$  și  $0,1M$ , formarea complecșilor  $1 : 2$  (figura 66b). Pentru seriile mai concentrate ( $0,2M$  și  $0,4M$ ) există o inflexiune la raport molar  $1 : 1$ . Deoarece la aceste concentrații solubilitatea în sistem este redusă (figura 66a) se pot separa și produși cu solubilitate mică.

În sistem, pentru intervalul de concentrații  $0,05M - 0,4M$ , solubilitatea este minimă în domeniul fracțiilor molare ale zincului ce corespund rapoartelor molare de combinare  $Zn : L = 3 : 2$  și  $2 : 1$ . Din figurile 67 și 68 se observă că la valori mai mari ale concentrației ionilor de zinc și tripolifosfat se formează complecșii  $3 : 2$  și  $2 : 1$ . Este posibilă și separarea produșilor solizi cu aceleși rapoarte molare de combinare [197 - 199].



pH-ul la care în sistem nu mai există fază solidă ( $\text{pH} > 6,8$ ) pentru soluțiile cu  $c < 0,006\text{M}$  (figura 63) corespunde pH-ului (figurile 69 și 70) pentru care în sistem se află anionii complecși  $1 : 1 \text{ZnP}_3\text{O}_{10}^{3-}$  și  $1 : 2 \text{Zn}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{8-}$ .

În seriile izomolare cu concentrația  $c \geq 0,05\text{M}$  (figura 65), pH-ul la care din sistem nu se mai separă fază solidă ( $\text{pH} > 9,5 - 10$ ) și raportul molar  $\text{Zn} : \text{L}$  respectiv (figura 66a), corespunde formării complexului  $1 : 2$  (figurile 67, 68 și 70). La această valoare a pH-ului, valoarea constantei globale de formare a complexului  $1 : 2$  este mare (figura 72) și deci soluțiile sunt stabile. Ca atare, ele pot fi utilizate în procesul de fabricare al îngrășămintelor lichide complexe cu microelementul zinc.

\_\_\_\_\_ . \_\_\_\_\_

- S-a pus în evidență prin metodele studiate, formarea în sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă a anionilor complecși  $1 : 1 \text{ZnP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ ,  $1 : 2 \text{Zn}(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{8-}$ ,  $3 : 2 \text{Zn}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{4-}$  și  $2 : 1 \text{Zn}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^-$ .

- Valorile experimentale ale pH-ului la care se formează acești complecși corespund cu valorile teoretice calculate (figurile 69 și 70).

- Soluțiile limpezi (fără fază solidă) se obțin la  $\text{pH} > 6,8$  pentru soluții diluate ( $c < 0,006\text{M}$ ) și  $\text{pH} > 9,5 - 10$  pentru soluții mai concentrate ( $c = 0,05\text{M} - 0,4\text{M}$ ).

- Soluțiile obținute sunt limpezi la raport molar  $\text{L} : \text{Zn} > 0,7$  pentru soluții diluate ( $c < 0,006\text{M}$ ) și  $\text{L} : \text{Zn} > 1,2 - 1,5$  pentru soluții mai concentrate ( $c = 0,02 - 0,1\text{M}$ ).

- Pentru a se evita separarea fazei solide în sistem, soluția de sulfat de zinc se introduce în soluția de tripolifosfat de sodiu până la raport molar  $\text{L} : \text{Zn} > 0,7$  și  $\text{pH} > 7$ , în cazul soluțiilor cu concentrații  $c < 0,2\text{M}$ .

- Studiile efectuate asupra formării complecșilor în acest sistem arată că soluțiile de complecși cu concentrație  $c < 0,2\text{M}$  pot fi utilizate în procesul de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelementul zinc.

*D. Studii asupra formării complexelor în sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă [344]*

**a. Date experimentale**

Datele experimentale referitoare la formarea complexelor în sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă sunt prezentate în figurile 73 - 75.

Și în acest sistem datele experimentale arată că între pH-ul masei de reacție și raportul molar L : Mn (figura 73), respectiv Mn : L (figura 74), există o dependență bine definită. Sulfatul de potasiu, ureea și amestecul lor nu au nici o influență asupra alurei curbelor.

Toate curbele prezintă o inflexiune la raport molar 1 : 1 și pH  $\cong$  7,5. Curbele din figura 73 prezintă și a doua inflexiune la raport molar L : Mn  $\cong$  0,5 și pH = 6,0 - 6,2. Din sistem se separă fază solidă la raport molar L : Mn = 0,1 - 1,5 (figura 73) și respectiv de la raport molar Mn : L > 1,2 (figura 74).

Metoda variațiilor continue a pus în evidență formarea în sistem la pH = 8 a complexului 1 : 1  $\text{MnP}_3\text{O}_{10}^{3-}$  (figura 75a), iar la pH  $\cong$  7,4 a compusului insolubil cu raport molar de combinare Mn : L = 2 : 1 (figura 75b). Inflexiunea de la x = 0,4 și pH  $\cong$  7,4 din figura 75c, corespunde formării aceluiași compus insolubil.

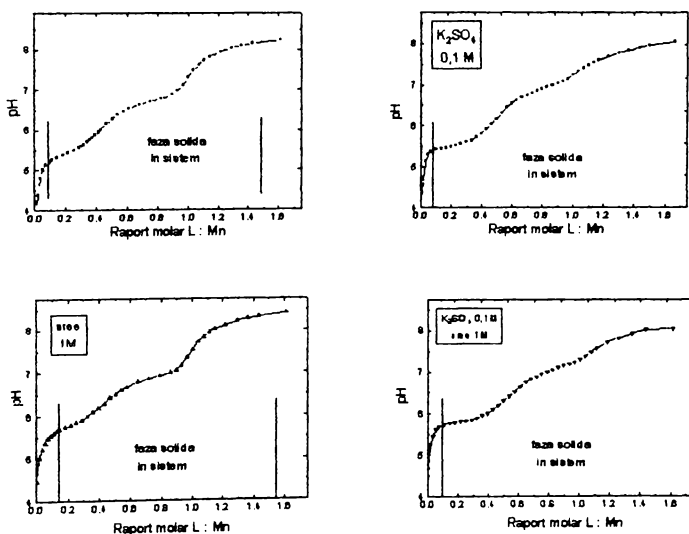


Figura 73 - Dependența pH-ului de raportul molar L : Mn pentru o soluție de  $\text{MnSO}_4$  0,1M în care se introduce o soluție de  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$   $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$

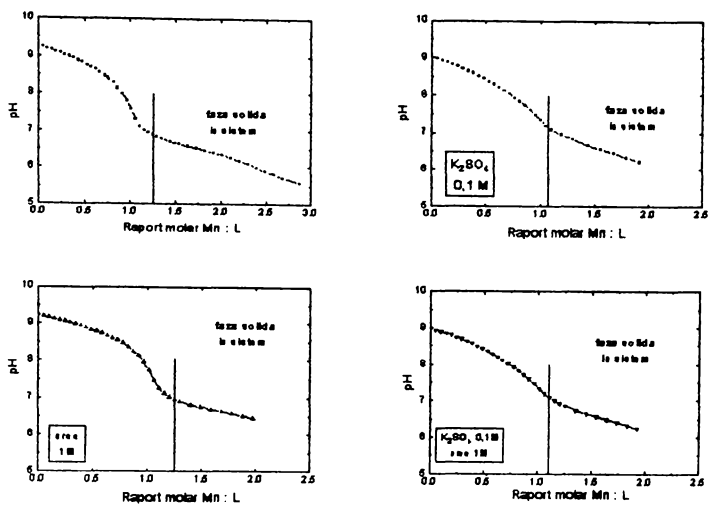


Figura 74 - Dependența pH-ului de raportul molar Mn : L pentru o soluție de  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  0,1M în care se introduce o soluție de  $\text{MnSO}_4 \cdot 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$

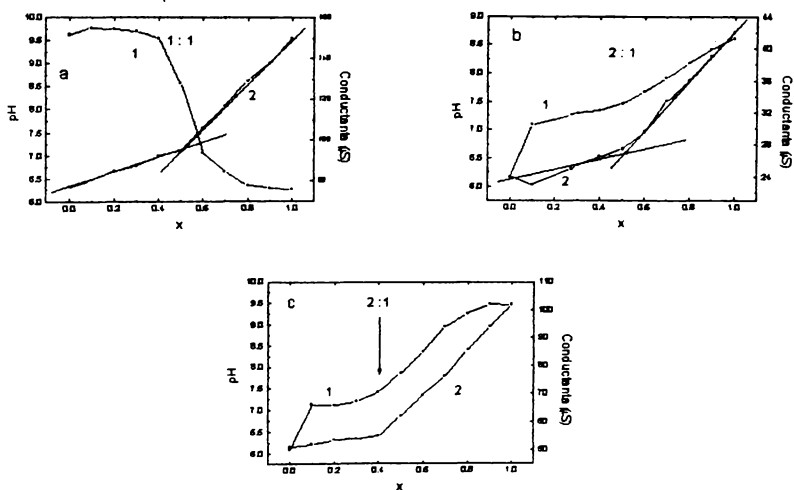


Figura 75 - Dependența pH-ului (1) și a conductanței (2) soluțiilor de fracția molară a soluției A.

[A - amestec  $\text{MnSO}_4$  0,003M și  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  0,006M, B -  $\text{MnSO}_4$  0,003M (figura a); A - amestec  $\text{MnSO}_4$  0,003M și  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  0,003M, B -  $\text{MnSO}_4$  0,003M (figura b); A - amestec  $\text{MnSO}_4$  0,002M și  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  0,004M, B -  $\text{MnSO}_4$  0,004M (figura c).

Datele experimentale obținute prin metoda variațiilor continue, arată că între conținutul de mangan din soluție și pH (figura 76), respectiv raportul molar L : Mn (figura 77) există o dependență bine definită (pentru soluțiile din care se separă fază solidă). În sistem există fază solidă la pH = 6,5 - 9,2 și raport molar 0 - 1,4, valoarea maximă a cantității de precipitat fiind la pH = 7,5 și respectiv raport molar 0,5. Pentru raport molar L : Mn > 1,4 soluțiile sunt limpezi.

Datele experimentale obținute prin metoda seriilor izomolare sunt prezentate în figurile 78 și 79.

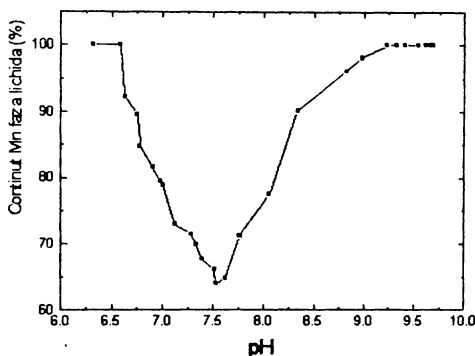


Figura 76 - Dependența de pH a conținutului de mangan din soluțiile diluate ( $c < 0,006M$ ) utilizate în metoda variațiilor continue pentru sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă

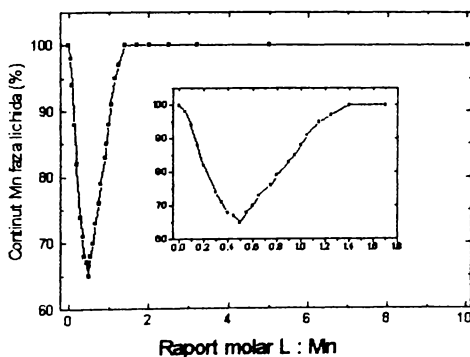


Figura 77 - Dependența de raportul molar L : Mn a conținutului de mangan din soluțiile diluate ( $c < 0,006M$ ) utilizate în metoda variațiilor continue, pentru sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă

Pentru seriile cu concentrația  $c = 0,05M, 0,1M$  și  $0,2M$  se observă (figura 78) o dependență direct proporțională între concentrația seriei și intervalul de pH la care din sistem se separă fază solidă. Cantitatea maximă de precipitat se atinge la  $pH = 8$ , care corespunde fracției molare a manganului  $f = 0,66$  (corespunzătoare raportului molar  $Mn : L = 2 : 1$ ) (figura 79a).

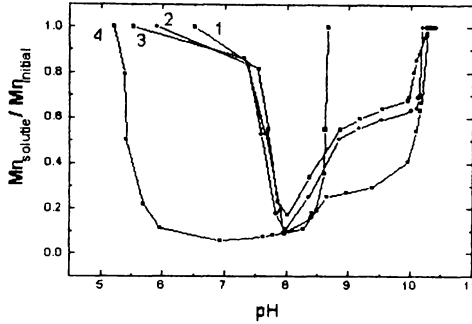


Figura 78 - Dependența de pH a gradului de solubilizare al manganului pentru diferite serii izomolare în sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă  
(1 - 0,05M; 2 - 0,1M; 3 - 0,2M; 4 - 0,4M)

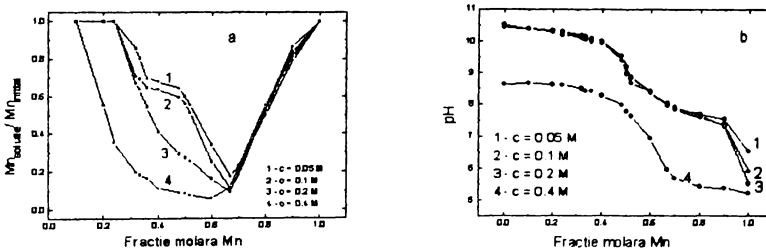


Figura 79 - Dependența gradului de solubilizare al manganului (a) și a pH-ului (b) de fracția molară a manganului din sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă

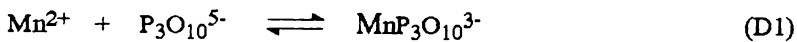
Conținutul minim de mangan din soluție, pentru seriile izomolare cu  $c \leq 0,2M$ , se atinge pentru o fracție molară  $f = 0,66$ , ce corespunde la un produs solid cu raport molar de combinare  $Mn : L = 2 : 1$ . Pentru aceste serii izomolare soluțiile sunt limpezi pentru  $f \leq 0,25$  (figura 79a)

b. Distribuția speciilor complexșilor manganului cu anionul tripolifosfat

Pentru interpretarea datelor experimentale, s-au calculat pe baza datelor din literatură și s-au reprezentat grafic pentru sistemul  $Mn^{2+} - P_3O_{10}^{5-} - H_2O$ :

- fracția molară a diferitelor specii ale complexșilor, funcție de concentrația ligandului (figura 80);
- dependența de pH a fracției molare a diferitelor specii ale complexului 1 : 1 (figura 81);
- dependența de pH a constantei condiționale globale de formare a complexului 1 : 1 (figura 82).

Datele de literatură arată că ionii  $Mn^{2+}$  formează cu anionul tripolifosfat complexul 1 : 1 (tabelul 12). La formarea complexșilor sunt implicate echilibrele:



$$K_1 = \beta_1 = \frac{[MnP_3O_{10}^{3-}]}{[Mn^{2+}] \cdot [P_3O_{10}^{5-}]}$$



$$K_{1H} = \frac{[MnHP_3O_{10}^{2-}]}{[Mn^{2+}] \cdot [HP_3O_{10}^{4-}]} \quad \beta_2 = \frac{K_{1H}}{K_{5a}} = \frac{[MnHP_3O_{10}^{2-}]}{[Mn^{2+}] \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot [H^+]}$$



$$K_{2H} = \frac{[MnH_2P_3O_{10}^{-}]}{[Mn^{2+}] \cdot [H_2P_3O_{10}^{3-}]} \quad \beta_3 = \frac{K_{2H}}{K_{4a}K_{5a}} = \frac{[MnH_2P_3O_{10}^{-}]}{[Mn^{2+}] \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot [H^+]^2}$$

S-au folosit notațiile:

$K_1, K_{1H}, K_{2H}$  - constante de formare ale complexșilor;

$\beta_1, \beta_2, \beta_3$  - constante globale de formare ale complexșilor;

$K_{4a}, K_{5a}$  - constante acide de disociere ale acidului tripolifosforic.

Pentru calcularea dependenței fracției molare a diferitelor specii, de concentrația ligandului, concentrația manganului din soluție se exprimă cu:

$$c_{Mn} = [Mn^{2+}] + [MnP_3O_{10}^{3-}] \quad (D4)$$

Tinând cont de echilibrul D1, suma D4 se rescrie în forma:

$$c_{Mn} = [Mn^{2+}] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [P_3O_{10}^{5-}]) \quad (D5)$$

Fracția molară a diferitelor specii se calculează cu:

$$\alpha_{Mn} = (1 + \beta_1 \cdot [P_3O_{10}^{5-}])^{-1} \quad (D6)$$

$$\alpha_{MnL} = \beta_1 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot \alpha_{Mn} \quad (D7)$$

Aceste funcții sunt prezentate grafic în figura 80, pentru calcule utilizându-se valoarea  $K_1 = 6,31 \cdot 10^7$  [201].

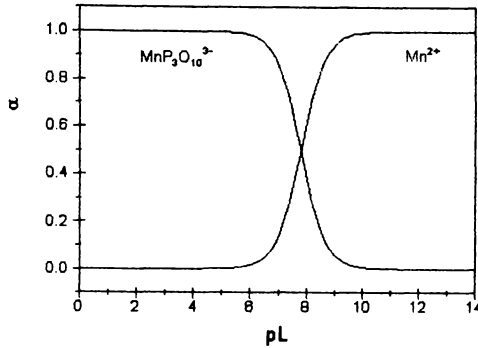


Figura 80 - Dependența de pL a fracției molare a diferitelor specii pentru sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă

Pentru calculul dependenței de pH a fracției molare a diferitelor specii, se ține cont și de existența în soluție a complexșilor 1 : 1 mono- și diprotonați (echilibrele D2 și D3):

Tinând cont de tipurile de complecși ce se pot forma în soluție și de constantele lor de formare, concentrația totală a manganului din soluție se poate exprima cu sumele:

$$c_{Mn} = [Mn^{2+}] + [MnP_3O_{10}^{3-}] + [MnHP_3O_{10}^{2-}] + [MnH_2P_3O_{10}^{-}] \quad (D4)$$

$$c_{Mn} = [Mn^{2+}] \cdot (1 + \beta_1 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] + \beta_2 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot [H^+] + \beta_3 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot [H^+]^2) \quad (D5)$$

Dependența de pH se calculează ținând cont și de dependența de pH a concentrației ligandului (C16 și C17) și prin urmare fracțiile molare ale diferitelor specii se exprimă cu funcțiile:

$$\alpha_{Mn} = (1 + \beta_1 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] + \beta_2 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot [H^+] + \beta_3 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot [H^+]^2)^{-1} \quad (D10)$$

$$\alpha_{MnL} = \beta_1 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot \alpha_{Mn} \quad (D11)$$

$$\alpha_{MnHL} = \beta_2 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot [H^+] \cdot \alpha_{Mn} \quad (D12)$$

$$\alpha_{MnH2L} = \beta_3 \cdot [P_3O_{10}^{5-}] \cdot [H^+]^2 \cdot \alpha_{Mn} \quad (D13)$$

În figura 81 sunt prezentate fracțiile molare ale celor 4 specii definite cu funcțiile D10 - D13 și calculate cu valorile:  $K_1 = 6,31 \cdot 10^7$ ;  $K_{1H} = 1,23 \cdot 10^5$ ;  $K_{2H} = 316$  [201], iar pentru  $K_{1a}$ ,  $K_{2a}$ , ... ,  $K_{5a}$  se folosesc aceleași valori ca și pentru sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă.

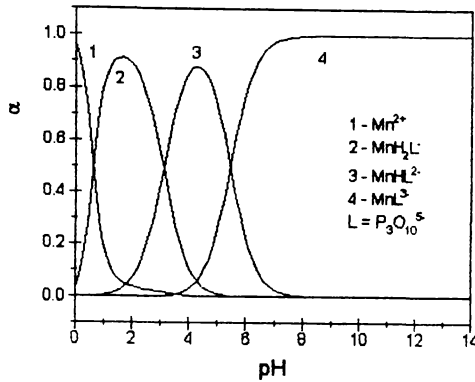


Figura 81 - Dependența de pH a fracției molare a diferitelor specii pentru sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă

De la  $\text{pH} > 7$  practic în soluție există doar complexul 1 : 1  $\text{MnP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ . La pH acid începe formarea complexilor 1 : 1 mono- (de la  $\text{pH} < 7$ ) și diprotonați (de la  $\text{pH} < 5$ ) iar de la  $\text{pH} < 1$  în soluție există doar ionii  $\text{Mn}^{2+}$ .

Constanta condițională globală de formare a complexului 1 : 1 se definește cu relația:

$$\beta_1' = \frac{c_{\text{MnL}}'}{c_{\text{Mn}} \cdot c_{\text{L}}} \quad (\text{D14})$$

unde:  $c_{\text{MnL}}'$  - concentrația tuturor ionilor de mangan din soluție, legați de anionul tripolifosfat;

$c_{\text{Mn}}'$  - concentrația tuturor ionilor de mangan din soluție, nelegați de anionul tripolifosfat;

$c_{\text{L}}'$  - concentrația tuturor anionilor acidului tripolifosforic din soluție.

Concentrația tuturor formelor de complex 1 : 1 din soluție se definește cu suma:

$$c_{\text{MnL}}' = [\text{MnP}_3\text{O}_{10}^{3-}] + [\text{MnHP}_3\text{O}_{10}^{2-}] + [\text{MnH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{-}] \quad (\text{D15})$$

Tinând cont de constantele de formare D2 și D3, relația D15 devine:

$$c_{\text{MnL}}' = [\text{MnP}_3\text{O}_{10}^{3-}](1 + \beta_2 \cdot \beta_1^{-1} \cdot [\text{H}^+] + \beta_3 \cdot \beta_1^{-1} \cdot [\text{H}^+]^2) = [\text{MnP}_3\text{O}_{10}^{3-}] \cdot \epsilon_{\text{MnL}(\text{H})} \quad (\text{D16})$$

Considerând că ionii  $\text{Mn}^{2+}$  formează cu anionul  $\text{OH}^-$  hidroxocomplecșii  $\text{MnOH}^+$  și  $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$  [120], concentrația tuturor ionilor de mangan din soluție nelegați de anionul tripolifosfat se exprimă cu relația B19, iar concentrația tuturor anionilor acidului tripolifosforic cu relația C30.



Pe baza relațiilor D16, B19 și C30, constanta condițională de formare a complexului 1 : 1 se redefinește:

$$\beta_1' = \beta_1 \cdot \frac{\varepsilon_{\text{MnL(H)}}}{\varepsilon_{\text{MnOH(H)}} \cdot \alpha_{\text{L(H)}}} \quad (\text{D17})$$

În figura 82 este reprezentată grafic constanta condițională globală de formare a complexului 1 : 1, definită cu D17 și calculată cu valorile prezentate anterior pentru constantele de formare ale complexelor manganului cu anionul tripolifosfat, constantele de disociere acide ale acidului tripolifosforic și constantele de formare ale hidroxocomplexelor manganului cu anionul OH<sup>-</sup>.

Se observă că în soluții de pH ≈ 8, constanta globală de formare a complexului 1 : 1 are valoare maximă. Întrucât la pH ≈ 10, valoarea corespunzătoare pentru complexul manganului cu EDTA este pK' ≈ 13 (figura 89), deci mult mai mare decât pentru complexul cu tripolifosfat (pβ<sub>1</sub>' ≈ 3,5, figura 82), se poate folosi metoda complexometrică pentru determinarea manganului total din soluție [334].

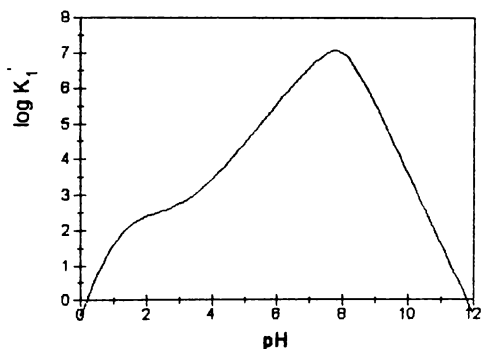


Figura 82 - Dependența de pH a constantei condiționale globale de formare a complexului 1 : 1 a ionului de mangan cu anionul tripolifosfat

### c. Considerații asupra formării complexelor

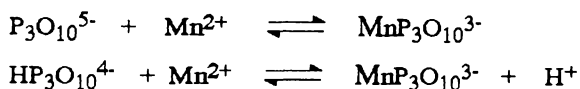
Inițial, la introducerea anionilor tripolifosfat în soluția de sulfat de mangan, se formează compusul cu solubilitate redusă și cu raport molar de combinare Mn : L = 2 : 1. Valoarea pH-ului din sistem corespunde domeniului de existență a fazei solide (figurile 76 și 78). Până la raportul molar 2 : 1, cea mai mare parte din ionii Mn<sup>2+</sup> (90% - figura 79) sunt legați în compusul insolubil, iar la introducerea în continuare a ligandului are loc o creștere a pH-ului. Ca atare, inflexiunea de la

raportul molar  $L : Mn = 1 : 2$  (figura 73) poate fi atribuită formării compusului cu solubilitate redusă și raport molar  $Mn : L = 2 : 1$ .

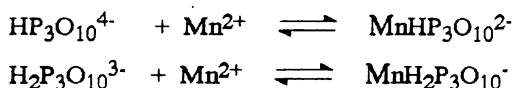
Până la raportul molar  $L : Mn = 1 : 1$  se observă existența unui domeniu tampon cu  $pH = 6,8 - 7,0$ , domeniu în care are loc dizolvarea în exces de ligand a unei părți semnificative a tripolifosfatului insolubil și formarea complexului  $1 : 1$   $MnP_3O_{10}^{3-}$ . Adăugarea în continuare a ligandului produce un salt al pH-ului de la  $pH \cong 7$  la  $pH \cong 8$ , inflexiunea putând fi atribuită formării complexului  $1 : 1$ .

Dizolvarea nu este completă decât de la raport molar  $L : Mn > 1,5$  (vezi și figura 77), adică la acele valori ale pH-ului pentru care din sistem nu se mai separă fază solidă.

La introducerea ionilor  $Mn^{2+}$  în soluția de tripolifosfat de sodiu, inițial are loc formarea complexului  $1 : 1$ , concentrația ligandului și a pH-ului din sistem fiind în domeniul de existență a complexului  $1 : 1$  (figurile 80 și 81). Inflexiunea de la raportul molar  $Mn : L = 1 : 1$  se poate atribui formării complexului  $1 : 1$ . Formarea complexului este descrisă de echilibrele:



De la raport molar  $Mn : L > 1 : 1$ , pH-ul ( $pH < 7$ ) se găsește în domeniul de existență al complecșilor protonați (figura 81), fiind deci posibilă formarea lor:



Valoarea pH-ului din sistem, fiind în domeniul de valori pentru care se separă fază solidă (figurile 76 și 78), este posibilă separarea din sistem a compusului cu solubilitate redusă și raport molar de combinare  $Mn : L = 2 : 1$ .

Se observă din figura 81, că domeniul de existență al complexului  $1 : 1$  este distinct și deci prin metoda variațiilor continue se poate pune în evidență formarea acestu anion complex. pH-ul la care se formează anionul complex  $1 : 1$  (figura 75a) se găsește în domeniul de existență al lui, calculat din date de literatură (figura 81).

pH-ul pentru care în sistemnu mai există fază solidă ( $pH > 9,3$ ) pentru soluțiile cu  $c < 0,006M$  (figura 76) corespunde pH-ului pentru care în sistem se află numai anionii complecși  $1 : 1$  (figura 81). La  $pH \cong 7,5$  se obține cantitatea maximă de precipitat pentru soluțiile diluate ( $c < 0,006M$ ) (figura 76), ce corespunde raportului molar  $L : Mn = 1 : 2$  (figura 77). pH-ul corespunde valorii de formare al produsului cu solubilitate redusă  $2 : 1$  pentru soluțiile cu  $c < 0,006M$  utilizate în metoda variațiilor continue (figurile 75b și 75c).

În seriile izomolare ( $c \geq 0,05M$  - figura 78), pH-ul la care din sistem nu se mai separă fază solidă ( $pH > 9,5 - 10$ ) corespunde existenței complexului  $1 : 1$  (figura 81). La  $pH = 8$  pentru seriile cu  $c = 0,05M - 0,2M$  și  $pH = 6,0 - 8,5$  pentru seria cu  $c = 0,4M$  solubilitatea manganului în sistem este minimă.

Valorile de pH corespund fracțiilor molare (figura 79) pentru care din sistem se separă produsul solid cu raport molar de combinare  $Mn : L = 2 : 1$  pentru seriile cu  $c \leq 0,05M - 0,2M$ . Pentru seria izomolară concentrată ( $c = 0,4M$ ), cantitatea maximă de precipitat se separă la fracția molară  $f = 0,4 - 0,6$ , ceea ce înseamnă că în soluții concentrate solubilitatea complexului  $1 : 1$  este mai mică, din sistem putându-se separa și compuși insolubili cu raport molar  $Mn : L = 1 : 1$  ( $f = 0,5$ ).

\_\_\_\_\_ . \_\_\_\_\_

- S-a pus în evidență prin metodele studiate, formarea în sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă a anionului complex  $1 : 1 MnP_3O_{10}^{3-}$  și a compusului insolubil cu raport molar  $Mn : L = 2 : 1$ .

- Valorile experimentale ale pH-ului la care se formează anionul complex  $1 : 1$  corespunde cu valorile teoretice calculate.

- În sistem nu apare fază solidă la fracții molare a zincului  $f < 0,25$  pentru soluții izomolare cu  $c < 0,2M$ . În soluțiile concentrate există în permanență fază solidă.

- Din seriile cu concentrație  $0,1M$  și  $0,2M$  la  $pH = 5 - 10$  se separă un produs solid cu raport molar de combinare  $Mn : P_3O_{10} = 2 : 1$ , iar din seria concentrată ( $c = 0,4M$ ) la  $pH > 8$  compusului solid separat îi corespunde raportul molar de combinare  $1 : 1$ .

- Pentru obținerea unei soluții limpezi și stabile în sistemul studiat sunt necesare pentru soluții izomolare respectarea următoarelor condiții:

- raport molar  $L : Mn > 1,4 : 1$  și  $pH > 9,3$  pentru soluții cu  $c < 0,006M$ ;

- raport molar  $L : Mn > 3 : 1$  și  $pH > 10$  pentru soluții cu  $c = 0,05M - 0,2M$ .

- Pentru a se evita separarea fazei solide în sistem, soluția de sulfat de mangan se introduce în soluția de tripolifosfat de sodiu până la raport molar  $L : Mn > 0,8$  și  $pH > 8$ , în cazul soluțiilor cu concentrație  $c < 0,2M$ .

- Cercetările efectuate asupra formării complexilor în sistemul studiat, arată că soluțiile de complecși cu concentrație  $c \leq 0,2M$  pot fi utilizate în procesul de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelementul mangan.

### 3. Studii privind procesul de obținere a complecșilor organici

#### A. Studii privind obținerea complecșilor zincului și manganului cu sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic

Cercetările de laborator au urmărit valorificarea zincului și manganului din soluțiile de sulfat rezultate la prelucrarea cu acid sulfuric a bateriilor uzate [336 - 338]. În acest sens s-au stabilit condițiile de obținere a complecșilor.

##### a. Modul de lucru

Interacțiunea ionilor de  $Zn^{2+}$  sau  $Mn^{2+}$  cu anionul  $H_2EDTA^{2-}$  s-a studiat conductometric. Într-un volum bine definit de soluție de sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic (complexon III) cu concentrație determinată, s-a adăugat o soluție de sulfat de zinc sau mangan. S-a măsurat dependența conductanței soluției de raportul molar  $Zn(Mn) : EDTA$ .

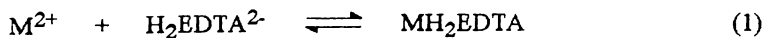
Procesul de formare a complecșilor s-a studiat pH-metric și conductometric prin titrarea cu hidroxid de sodiu a unor amestecuri echimolare 1 : 1 de sulfat de zinc sau mangan și complexon III. În paralel s-a titrat și o soluție de complexon III  $10^{-2}$  M cu aceeași soluție de hidroxid de sodiu.

Titrarea pH-metrică s-a realizat la tărie ionică  $\mu = 1$  (KCl) [346]. Conținutul în zinc, respectiv mangan al soluțiilor inițiale s-a stabilit complexonometric [334]. pH-ul soluțiilor s-a măsurat cu un pH-metru CG 841 SCHOTT, iar conductanța soluțiilor cu un conductometru Methrom Herisau. Măsurătorile s-au efectuat la  $25^\circ C$ .

##### b. Considerații privind formarea complecșilor

Datele experimentale privind dependența conductanței soluției de raportul molar  $Zn(Mn) : EDTA$  sunt prezentate figura 83.

La introducerea ionilor de  $Zn^{2+}$  sau  $Mn^{2+}$  în soluția ce conține anionii  $H_2EDTA^{2-}$ , sunt posibile echilibrele:



Creșterea conductanței la introducerea ionilor de zinc sau mangan, arată că interacțiunea are loc conform echilibrului 2.

Pentru sistemul  $Zn^{2+} - H_2EDTA^{2-}$ , valoarea pH-ului (inițial) unor soluții de diferite concentrații ( $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2} M$ ), în raport molar 1 : 1, este în domeniul de  $pH = 2,4 - 2,8$  (figura 84), iar pentru sistemul  $Mn^{2+} - H_2EDTA^{2-}$  în domeniul de  $pH = 2,5 - 3,2$  (figura 85).

Prin urmare, la amestecarea unor soluții echimolare de sulfat de zinc (pH = 5,5 - 6; figurile 35 și 59) sau sulfat de mangan (pH = 4 - 5; figurile 48 și 75) și  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  (pH = 4,5; figurile 8, 84 și 85) în raportul molar menționat, are loc o micșorare a pH-ului ca urmare a eliberării de protoni. Deci interacțiunea are loc conform echilibrului 2.

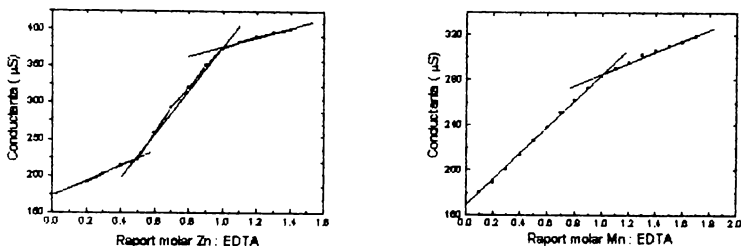


Figura 83 - Dependența conductanței de raportul molar Zn:EDTA, respectiv Mn:EDTA pentru o soluție de complexon III  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M tratată cu o soluție 0,1M de  $\text{ZnSO}_4$ , respectiv  $\text{MnSO}_4$ .

Datele experimentale privind titrarea pH-metrică și conductometrică cu hidroxid de sodiu, a unui amestec echimolar 1 : 1  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} : \text{Zn}(\text{Mn})\text{SO}_4$  în domeniul de concentrații  $2 \cdot 10^{-3}$  -  $2 \cdot 10^{-2}$  M (pH-metric) și  $2,5 \cdot 10^{-3}$  -  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M (conductometric) sunt prezentate în figurile 84 - 87.

În figurile 84 și 85 este prezentată și curba de titrare pH-metrică cu hidroxid de sodiu la tărie ionică  $\mu = 1$  (KCl) a unei soluții de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$   $10^{-2}$  M (curba 6). Din această curbă de titrare conform procedurii descrise în literatură [218], s-au determinat experimental constantele de disociere acidă  $K_{3a}$  și  $K_{4a}$  ale acidului EDTA. Valorile obținute sunt:  $\text{p}K_{3a} = 6,33$ , respectiv  $\text{p}K_{4a} = 9,78$ .

Curbele de titrare pH-metrică pentru amestecurile echimolare 1 : 1  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} : \text{ZnSO}_4$  și  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA} : \text{MnSO}_4$  (figurile 84, respectiv 85), arată că până la raport molar OH : EDTA  $\leq 2 : 1$ , există doar o zonă tampon cu pH mai scăzut (curbele 1 - 5 figurile 84 și 85) decât pentru complexonul III (curba 6), ceea ce indică formarea unui complex puternic între  $\text{Zn}^{+2}$ , respectiv  $\text{Mn}^{+2}$  și  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$  [218], cu eliberarea protonilor (echilibrul 2). Se observă că în această zonă tampon are loc neutralizarea celor doi protoni eliberați la formarea complexului.

Cu creșterea pH-ului prin introducerea hidroxidului de sodiu, are loc o mărire considerabilă a valorii constantelor condiționale de stabilitate a celor doi anioni complecși (figura 89). Astfel, pentru anionul complex  $\text{ZnEDTA}^{2-}$  creșterea este de la  $\text{p}K' \cong 6$  (pH = 4) la  $\text{p}K' \cong 15$  (pH = 9) (curba 5 figura 89), iar pentru anionul complex  $\text{MnEDTA}^{2-}$  creșterea este de la  $\text{p}K' \cong 4,5$  (pH = 4) la  $\text{p}K' \cong 12$  (pH = 9) (curba 4 figura 89).

Din curbele de titrare pH-metrică, rezultă că domeniul de stabilitate al ionului complex  $ZnEDTA^{2-}$  este  $pH = 4 - 10$  (figura 84), iar al  $MnEDTA^{2-}$  este  $pH = 4 - 9$  (figura 85). Aceste domenii concordă cu cele stabilite prin calcul (figura 88).

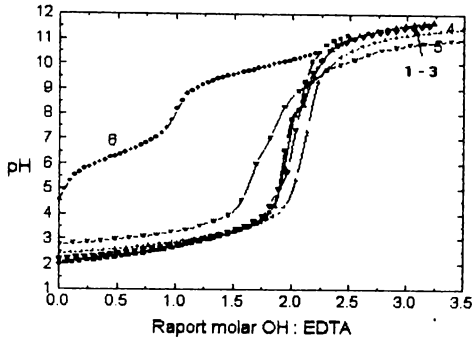


Figura 84 - Dependența pH-lui de raportul molar  $OH : EDTA$  în cazul titrării pH-metrice a soluțiilor:

1. Amestec echimolar  $2 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$  și  $2 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$ ;
2. Amestec echimolar  $1,25 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$  și  $1,25 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$ ;
3. Amestec echimolar  $1 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$  și  $1 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$ ;
4. Amestec echimolar  $5 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2EDTA$  și  $5 \cdot 10^{-3} M ZnSO_4$ ;
5. Amestec echimolar  $2 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2EDTA$  și  $2 \cdot 10^{-3} M ZnSO_4$ ;
6.  $2 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$ .

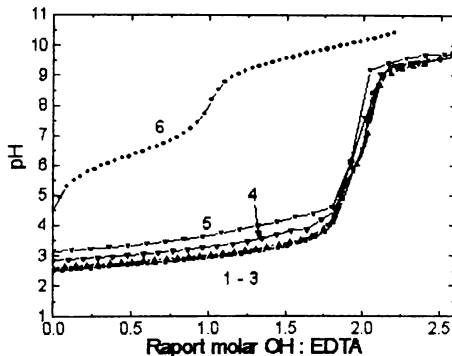


Figura 85 - Dependența pH-lui de raportul molar  $OH : EDTA$  în cazul titrării pH-metrice a soluțiilor:

1. Amestec echimolar  $2 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$  și  $2 \cdot 10^{-2} M MnSO_4$ ;
2. Amestec echimolar  $1,25 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$  și  $1,25 \cdot 10^{-2} M MnSO_4$ ;
3. Amestec echimolar  $1 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$  și  $1 \cdot 10^{-2} M MnSO_4$ ;
4. Amestec echimolar  $5 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2EDTA$  și  $5 \cdot 10^{-3} M MnSO_4$ ;
5. Amestec echimolar  $2 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2EDTA$  și  $2 \cdot 10^{-3} M MnSO_4$ ;
6.  $2 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$ .

La adăugarea hidroxidului de sodiu astfel încât raportul molar OH : EDTA  $> 2,2$  se formează hidroxocomplexul  $Zn(Mn)(OH)EDTA^{3-}$ , întrucât pH-ul atinge valoarea domeniului de existență a hidroxocomplexilor (figura 88).

Curbele de titrare conductometrică pentru amestecurile echimolare 1 : 1  $Na_2H_2EDTA : ZnSO_4$  (figura 86), respectiv  $Na_2H_2EDTA : MnSO_4$  (figura 87) pun în evidență neutralizarea, până la raportul molar OH : EDTA = 2, a celor doi protoni eliberați la formarea complexului conform echilibrului 2. De la raport molar OH : EDTA  $> 2$ , creșterea conductanței se datorează excesului de anioni OH<sup>-</sup>.

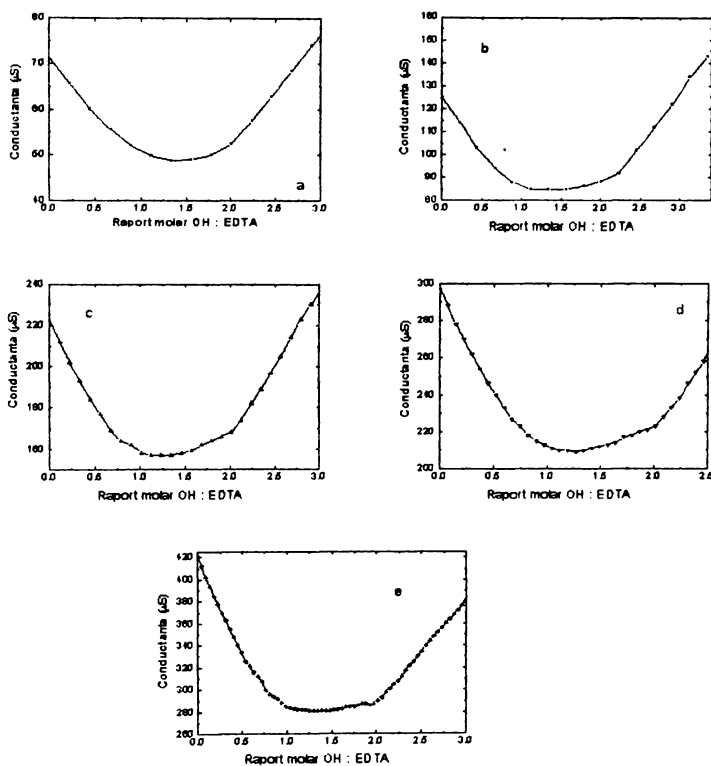


Figura 86 - Dependența conductanței de raportul molar OH : EDTA în cazul titrării conductometrice a soluțiilor:

- a. Amestec echimolar  $2 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2EDTA$  și  $2 \cdot 10^{-3} M ZnSO_4$ ,
- b. Amestec echimolar  $5 \cdot 10^{-3} M Na_2H_2EDTA$  și  $5 \cdot 10^{-3} M ZnSO_4$ ,
- c. Amestec echimolar  $1 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$  și  $1 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$ ,
- d. Amestec echimolar  $1,25 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$  și  $1,25 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$ ,
- e. Amestec echimolar  $2 \cdot 10^{-2} M Na_2H_2EDTA$  și  $2 \cdot 10^{-2} M ZnSO_4$ .

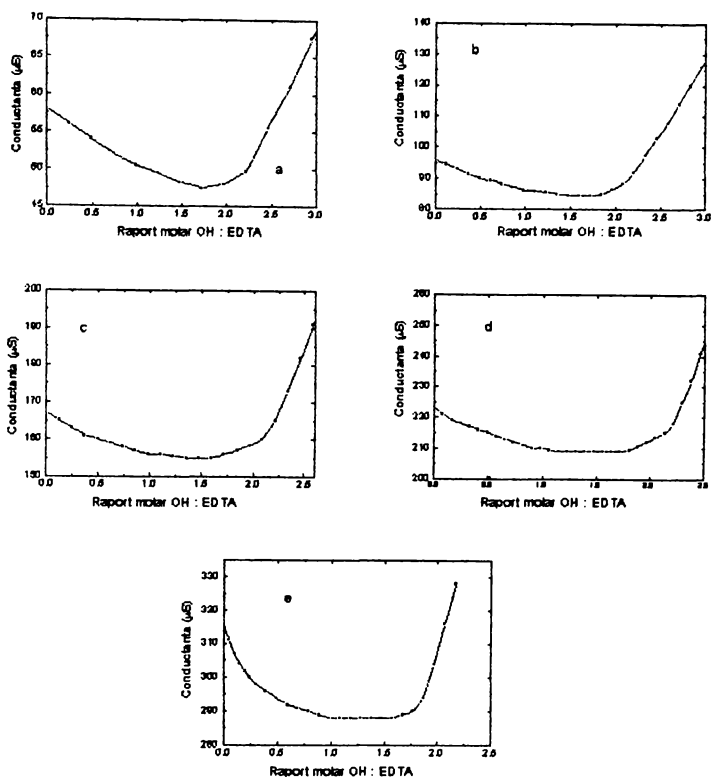


Figura 87 - Dependența conductanței de raportul molar OH<sup>-</sup> : EDTA în cazul titrării conductometrice a soluțiilor:

- Amestec echimolar  $2 \cdot 10^{-3} \text{M Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  și  $2 \cdot 10^{-3} \text{M MnSO}_4$ ;
- Amestec echimolar  $5 \cdot 10^{-3} \text{M Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  și  $5 \cdot 10^{-3} \text{M MnSO}_4$ ;
- Amestec echimolar  $1 \cdot 10^{-2} \text{M Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  și  $1 \cdot 10^{-2} \text{M MnSO}_4$ ;
- Amestec echimolar  $1,25 \cdot 10^{-2} \text{M Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  și  $1,25 \cdot 10^{-2} \text{M MnSO}_4$ ;
- Amestec echimolar  $2 \cdot 10^{-2} \text{M Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  și  $2 \cdot 10^{-2} \text{M MnSO}_4$ .

### B. Obținerea soluției de complecși ai microelementelor cu EDTA

Pentru a stabili condițiile de obținere în soluție a complecșilor microelementelor ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) pe baza datelor din literatură (tabelele 17 - 22) s-a calculat și trasat grafic dependența de pH a fracției molare a speciilor complecșilor 1 : 1 (figura 88).



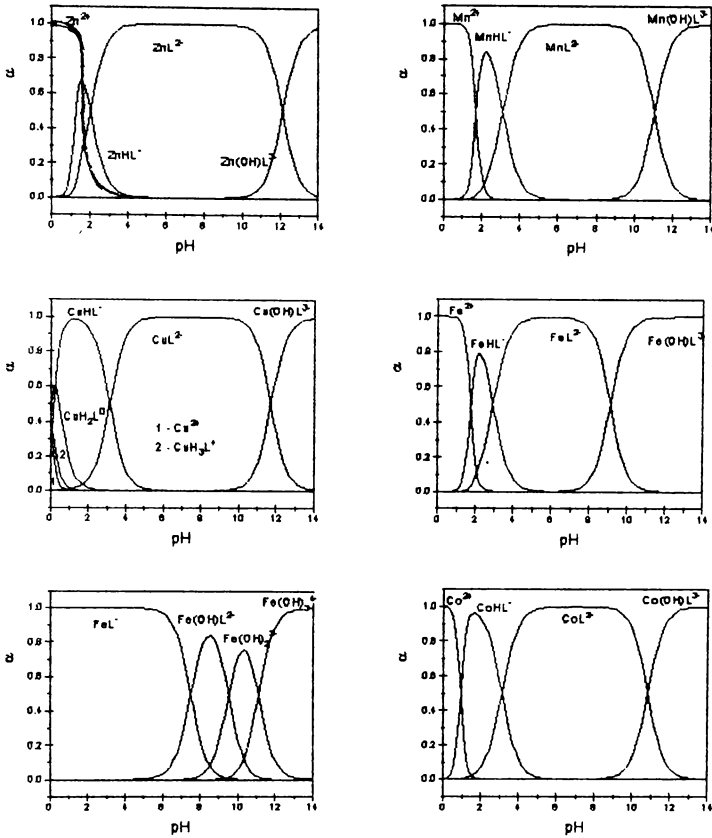


Figura 88 - Dependența de pH a fracției molare a speciilor complexelor microelementelor Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup> cu EDTA

Echilibrele implicate în formarea complexelor (neutri sau protonați) 1 : 1 sunt:



$$K_i = \frac{[MH_i Y^{-(4-i)+2}]}{[M^{2+}] \cdot [H_i Y^{-(4-i)}]}$$

$$\beta_i = \frac{[MH_i Y^{-(4-i)+2}]}{[M^{2+}] \cdot [Y^{4-}] \cdot [H^+]^i}$$

unde:  $Y = \text{EDTA}^{4-}$

$i = 0, 1$  pentru  $\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$

$i = 0, 1, 2, 3$  pentru  $\text{Cu}^{2+}$

$i = 0$  pentru  $\text{Fe}^{3+}$

Formarea hidroxocomplecșilor este descrisă cu echilibrul:



$$K_{bn} = \frac{[\text{M}(\text{OH})_n\text{Y}^{-(2+n)}]}{[\text{MY}^{2-}] \cdot [\text{OH}^-]^n}$$

$$\beta_{bn} = \frac{[\text{M}(\text{OH})_n\text{Y}^{-(2+n)}] \cdot [\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{2+}] \cdot [\text{Y}^{4-}]}$$

unde:  $n = 1$  pentru  $\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$

$n = 1, 2, 3$  pentru  $\text{Fe}^{3+}$

Concentrația totală a microelementului este dată de suma:

$$c_M = [\text{M}^{2+}] + \sum_i [\text{MH}_i\text{Y}^{-(4-i)+2}] + \sum_n [\text{M}(\text{OH})_n\text{Y}^{-(2+n)}] \quad (5)$$

Tinând cont de echilibrele 3 și 4, concentrația totală a microelementului se redefiniște cu:

$$c_M = [\text{M}^{2+}] \cdot \left( 1 + \sum_i \beta_i \cdot [\text{Y}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^i + \sum_n \beta_{bn} \cdot [\text{Y}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^{-n} \right) \quad (6)$$

Pentru definirea fracțiilor molare ale speciilor se ține cont de dependența de pH a concentrației ligandului  $[\text{Y}^{4-}]$ , după relații asemănătoare cu A 12 și A 13 (cu precizarea că anionul  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  se înlocuiește cu anionul  $\text{EDTA}^{4-}$ ), deoarece și acidul EDTA este un acid tetrabazic. În consecință, fracțiile molare ale speciilor se definesc cu:

$$\alpha_M = \left( 1 + \sum_i \beta_i \cdot [\text{Y}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^i + \sum_n \beta_{bn} \cdot [\text{Y}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^{-n} \right)^{-1} \quad (7)$$

$$\alpha_{\text{MH}_i\text{Y}} = \beta_i \cdot [\text{Y}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^i \cdot \alpha_M \quad (8)$$

$$\alpha_{\text{M}(\text{OH})_n\text{Y}} = \beta_{bn} \cdot [\text{Y}^{4-}] \cdot [\text{H}^+]^{-n} \cdot \alpha_M \quad (9)$$

Pentru acidul EDTA s-au folosit constantele acide de disociere:  $\text{pK}_{1a} = 1,99$ ;  $\text{pK}_{2a} = 2,67$  (tabelul 16);  $\text{pK}_{3a} = 6,33$ ;  $\text{pK}_{4a} = 9,78$  (determinate experimental).

Pentru  $\text{Zn}^{2+}$ , fracțiile molare sunt calculate cu valorile:  $\text{pK}_1 = 16,44$ ;  $\text{pK}_{1H} = 8,19$ ;  $\text{pK}_b = 1,88$  (tabelul 17), iar pentru  $\text{Mn}^{2+}$ , fracțiile molare sunt calculate cu

valorile:  $pK_1 = 14,04$ ;  $pK_{1H} = 6,9$ ;  $pK_b = 2,96$  (tabelul 18). Pentru  $Cu^{2+}$ , fracțiile molare sunt calculate cu valorile:  $pK_1 = 18,83$ ;  $pK_{1H} = 11,79$ ;  $pK_{2H} = 5,80$ ;  $pK_{3H} = 3,00$ ;  $pK_b = 2,29$  (tabelul 19), iar pentru  $Co^{2+}$  fracțiile molare sunt calculate cu valorile:  $pK_1 = 16,3$ ;  $pK_{1H} = 9,15$ ;  $pK_b = 3,18$ . În cazul complexșilor  $Fe^{2+}$  și  $Fe^{3+}$  s-au folosit valorile:  $pK_1 = 14,2$ ;  $pK_{1H} = 6,86$ ;  $pK_b = 4,90$  (tabelul 20) pentru  $Fe^{2+}$  și  $pK_1 = 25,1$ ;  $pK_{1b} = 6,5$ ;  $pK_{2b} = 4,53$ ;  $pK_{3b} = 2,9$ ; (tabelul 21) pentru  $Fe^{3+}$ , pentru reprezentarea fracțiilor molare 7 - 9 (figura 88).

Se observă din figura 88 că la  $pH < 2$  pot exista ioni liberi ai microelementelor, nelegați în complex (cu excepția  $Fe^{3+}$ ), deci în mediu puternic acid se pot rupe legăturile complexe ale microelementului cu ligandul. Complecșii protonați se formează în domeniul acid la  $pH < 4$  (concentrația maximă la  $pH \cong 2$ ).

Reiese din figura 88 că de la  $pH > 4$ , practic, în soluție există doar complecșii 1 : 1, ceea ce sugerează că formarea lor are loc după echilibrul 2. Domeniul de pH în care concentrația complexului 1 : 1 este maximă (100%), depinde de natura microelementului.

În general, de la  $pH > 10$  se formează hidroxocomplecși ai microelementelor. Domeniul de pH depinde de natura microelementului (pentru  $Fe^{3+}$  la  $pH > 6$ ).

Prezența EDTA, labilizează unul sau mai multe locuri de coordinare de la ionul central  $Fe^{2+}$  și ca atare  $Fe^{2+}$  este ușor oxidat la  $Fe^{3+}$  [171 - 173]. Complexul  $Fe^{3+}$  cu EDTA se formează la  $pH < 5$  ([287] și figura 88). În complex, ionul  $Fe^{3+}$  este heptacoordinat, iar ligandul penta- și hexadentat, hepacoordinarea realizându-se cu una - două molecule de apă [171, 295 - 299]. La  $pH > 6$ , molecula de apă hidrolizează, formându-se mono- [259, 299, 300], di- sau chiar trihidroxocomplecșii [299, 302], valoarea constantelor lor de formare scăzând cu creșterea numărului grupărilor  $OH^-$  (tabelul 21).

Dintre microelementele utilizate la obținerea de îngrășăminte lichide complexe cu microelemente Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Mo, B, cu excepția Mo și B, toate celelalte formează complecși cu EDTA.

În figura 89 sunt trecute grafic dependențele de pH a constantelor condiționale de stabilitate ale complecșilor 1 : 1 ai microelementelor cu EDTA [347]. Din această figură reiese că în domeniul de  $pH = 7 - 10$ , constanta de stabilitate are valoare maximă pentru toți complecșii microelementelor.

De asemenea, la  $pH = 7,0 - 7,5$  (pH-ul îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente), valoarea constantelor condiționale de stabilitate ale complecșilor 1 : 1 ai microelementelor cu EDTA sunt mari:  $pK' = 10,5 - 11$  pentru  $Mn^{2+}$  și  $Fe^{2+}$ ,  $pK' = 13 - 13,5$  pentru  $Zn^{2+}$  și  $Co^{2+}$  și  $pK' = 15,5 - 16$  pentru  $Cu^{2+}$ , ceea ce înseamnă că acești complecși sunt stabili în soluția NPK.

Pentru complexarea totală a microelementelor și evitarea reacțiilor de schimb între microelemente [47, 53, 194] este necesar să se lucreze cu exces de ligand asigurându-se raportul molar ligand : microelement  $\cong 1,5 : 1$  [69, 348].

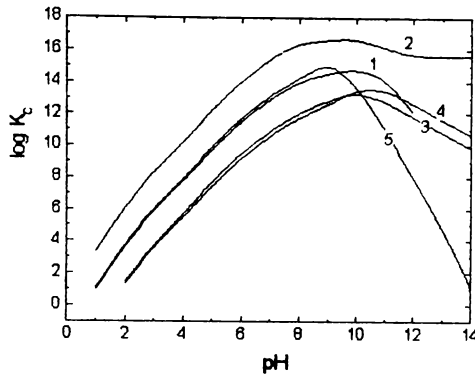


Figura 89 - Dependența de pH a constantelor condiționale de stabilitate a complexșilor 1 : 1 ai microelementelor cu EDTA  
(1 -  $\text{Co}^{2+}$ ; 2 -  $\text{Cu}^{2+}$ ; 3 -  $\text{Fe}^{2+}$ ; 4 -  $\text{Mn}^{2+}$ ; 5 -  $\text{Zn}^{2+}$ )

Datele experimentale obținute în cazul utilizării sării disodice a acidului etilendiaminotetraacetic ca ligand, coroborate cu datele de literatură [69, 347, 348] și graficele din figura 88, au permis să se stabilească unele condiții de obținere a complexșilor microelementelor cu EDTA:

- pH = 8 - 10 utilizând:  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  + NaOH soluție;  
 $\text{H}_4\text{EDTA}$  + KOH soluție 50%;  
 $\text{H}_4\text{EDTA}$  + amoniac soluție 25%;  
trilon B ( $\text{Na}_4\text{EDTA}$  soluție 40%);
- raport molar EDTA : microelement  $\cong 1,5 : 1$ .

- În sistemul  $\text{Zn}^{+2}$  -  $\text{EDTA}^{4-}$  - apă se formează complexul  $\text{ZnHEDTA}^-$  la  $\text{pH} < 4$  și  $\text{ZnEDTA}^{2-}$  la  $\text{pH} = 4 - 10$ .

- În sistemul  $\text{Mn}^{+2}$  -  $\text{EDTA}^{4-}$  apă se formează complexul  $\text{MnHEDTA}^-$  la  $\text{pH} < 4$  și  $\text{MnEDTA}^{2-}$  la  $\text{pH} = 4 - 9$ .

- Pentru producerea îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente se pot utiliza complexșii obținuți în sistemele  $\text{Zn}^{+2}(\text{Mn}^{+2})$  -  $\text{EDTA}^{4-}$  - apă.

## CAPITOLUL VII

### PROCES TEHNOLOGIC

Pe baza datelor experimentale obținute se propune fluxul procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor lichide cu microelemente (figura 90).

În funcție de natura materiilor prime folosite se propun variante ale procesului tehnologic.

1. Pentru obținerea soluției NPK, se folosesc acid fosforic, carbonat de potasiu, uree și azotat de amoniu. Soluția cu microelemente se obține din săruri ale microelementelor și chelați (EDTA sau tripolifosfat de sodiu).

Acidul fosforic tehnic se neutralizează cu carbonat de potasiu solid asigurându-se raportul  $P_2O_5 : K_2O$  necesar. Soluției obținute i se adaugă uree și  $NH_4NO_3$  solizi în cantitatea corespunzătoare asigurării raportului  $N : P_2O_5 : K_2O$ , obținându-se soluția de bază NPK. În soluția de chelați (EDTA sau tripolifosfat de sodiu) se adaugă sărurile microelementelor, obținându-se soluția de complecși ai microelementelor de compoziție bine definită.

Soluția de bază NPK se amestecă în continuare cu soluția de complecși ai microelementelor. Impuritățile precipitate se separă prin filtrare, rezultând o soluție limpede de îngrășământ lichid complex cu microelemente. Procesul tehnologic ce utilizează EDTA ca ligand, a fost omologat și brevetat [69], iar îngrășământul a fost testat și a primit autorizație de fabricație.

Din cauza oxidării în timp a  $Fe^{2+}$  la  $Fe^{3+}$ , iar complexul cu  $Fe^{3+}$  fiind la  $pH = 7,0 - 7,5$  ( $pH$ -ul îngrășământului lichid complex cu microelemente) și în forma monohidroxocomplexului, este posibilă în timp schimbarea culorii îngrășământului de la verde (culoarea originală) la brun - roșcat.

2. Soluția de bază NPK se obține plecându-se de la soluțiile NP rezultate în procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic, urmat apoi de separarea parțială prin răcire, a azotatului de calciu. Soluția de complecși ai microelementelor se obține la fel ca și mai sus.

Pentru eliminarea calciului, soluția NP se tratează cu acid sulfuric. Precipitatul de  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  format se separă prin filtrare. Soluția NP obținută se neutralizează cu carbonat de potasiu și amoniac (soluție 25%). Masei de reacție obținute i se adaugă uree. În felul acesta se asigură raportul dat  $N : P_2O_5 : K_2O$ . Fosfații formați în procesul de neutralizare se separă prin filtrare, iar precipitatul separat constituie un îngrășământ solid.

Soluția NPK se amestecă cu soluția de complecși ai microelementelor și rezultă, după filtrarea eventualelor impurități precipitate, soluția limpede de îngrășăminte lichide complexe cu microelemente.

3. Soluția NPK de bază se obține la fel ca la punctul 2. Ca sursă de microelemente se folosesc soluțiile rezultate în urma prelucrării acide a unor deșeuri.

Deșeurile microelementelor se prelucrează acid. Soluțiile acide rezultate se tratează cu carbonat de potasiu (pentru neutralizarea acidității libere) și apoi se amestecă cu soluțiile de chelați (EDTA sau tripolifosfat). Soluția de complecși ai microelementelor se amestecă cu soluția NPK, iar eventualele impurități se separă prin filtrare. Se obțin soluții limpede de îngrășăminte lichide cu microelemente.

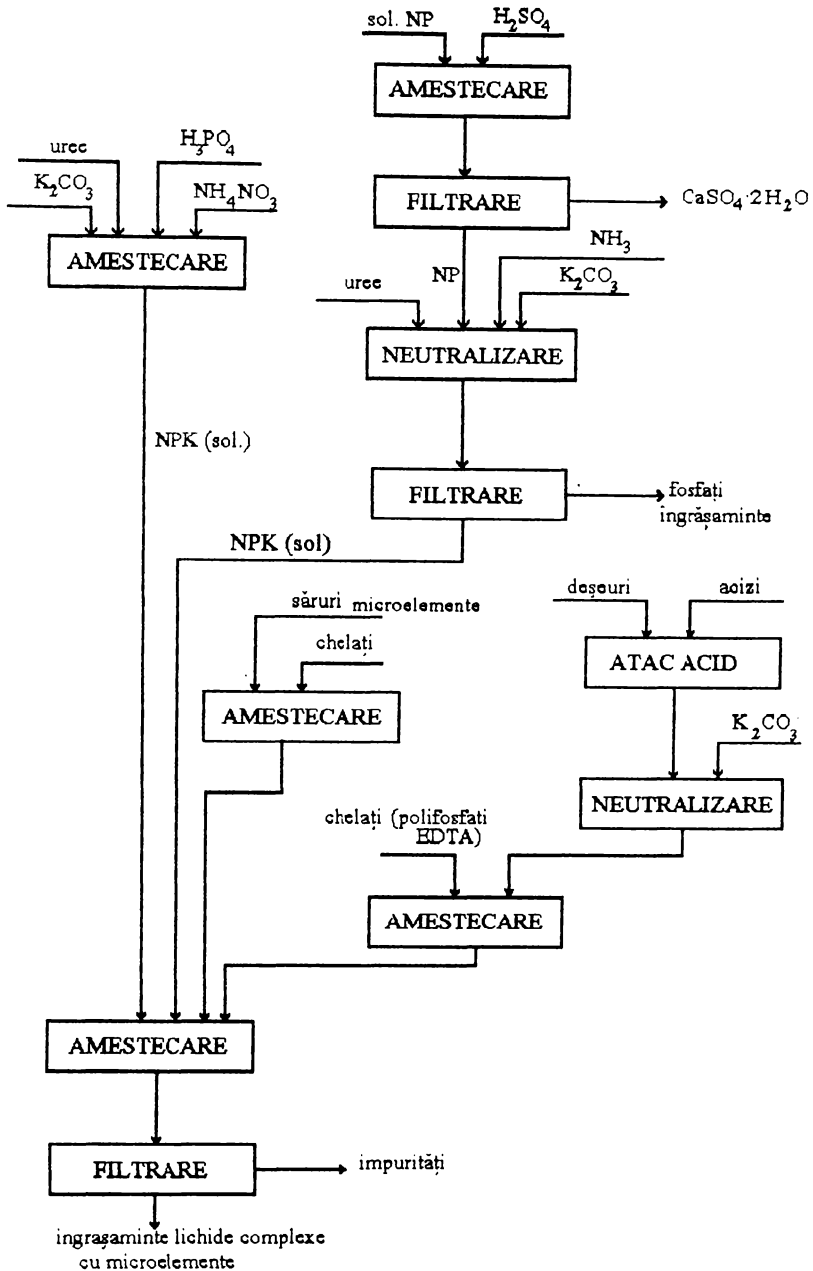


Figura 90 - Fluxul procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente.

## CAPITOLUL VIII

### CONCLUZII

Cercetările întreprinse în cadrul prezentei teze au permis să se stabilească condițiile procesului de obținere a unor îngrășăminte lichide complexe cu microelemente.

Rezultatele cercetărilor realizate fac obiectul a 11 lucrări științifice publicate, 24 comunicări la manifestări științifice și 5 brevete de invenție acordate.

Studiile efectuate se referă la:

- obținerea soluției de bază NPK folosind ca sursă de  $P_2O_5$  acid fosforic, respectiv soluția NP industrială;
- valorificarea unor deșeuri industriale ca sursă de microelemente (Zn, Mn, Cu, Fe);
- complexarea zincului și manganului cu polifosfați liniari (piro- și tripolifosfat), respectiv cu sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic.

Cercetările prezentate în această teză evidențiază următoarele contribuții de natură teoretică și aplicativă:

1. Studiul neutralizării acidului fosforic cu carbonat de potasiu a pus în evidență o dependență bine definită între pH-ul masei de reacție și raportul (masic și molar)  $K_2O : P_2O_5$ . Solubilitatea în sistem atinge un minim la raport molar  $K_2O : P_2O_5 = 1 : 1$  (corespunzător fosfatului monopotasic) și crește apoi cu creșterea valorii raportului. Introducerea azotului (ca azotat de amoniu, sau ca azotat de amoniu și uree) mărește solubilitatea în sistem. În cazul sistemului ce conține azotat de amoniu și uree, se poate obține soluția de bază  $N : P_2O_5 : K_2O = 15 : 7,5 : 10$ , respectiv 32,5% substanță activă.

2. Utilizarea soluției industriale NP (rezultată în procesul de descompunere a rocilor fosfatice cu acid azotic, după îndepărtarea calciului conținut) în locul acidului fosforic, constituie un element de noutate.

3. Folosirea soluției industriale NP direct în proces, datorită conținutului de calciu rezidual, ar determina un consum ridicat de agent de complexare. Eliminarea calciului s-a realizat sub formă de sulfat de calciu, utilizând acid sulfuric. S-a stabilit că gradul de separare a calciului depinde de raportul molar  $H_2SO_4 : Ca$ , concentrația  $H_2SO_4$ , temperatură și timpul de reacție.

În intervalul 20 - 60°C, gradul de separare scade liniar cu temperatura. Printr-un algoritm de calcul s-au determinat parametrii **a** și **b** ai funcției liniare  $\alpha = f(t)$ . Valoarea parametrilor **a** și **b** se modifică neliniar cu concentrația acidului sulfuric.



Gradul de separare crește liniar cu concentrația acidului sulfuric. Parametrii **a** și **b** ai funcției liniare  $\alpha = f(c)$ , depind, la rândul lor, liniar de temperatură.

4. Analiza chimică, termică și termodiferențială, precum și spectrometria de absorbție în IR asupra sulfatului de calciu separat în condiții optime ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  15%, raport molar  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{Ca} = 1,1$ ,  $t = 20^\circ\text{C}$ , timp de staționare a precipitatelor 24 ore) au arătat că acesta este dihidratul ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

5. Studiile efectuate asupra procesului de neutralizare a soluției NP fără calciu în vederea obținerii unei soluții NPK stabile în timp, cu conținut maxim de macroelemente, respectiv cu un raport bine definit al acestora, au permis să se stabilească următoarea desfășurare a procesului: adăugarea ureei ( $N_{\text{NH}_2} : P_2O_5 = 1,5 : 1$ ), neutralizare cu  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $K_2O : P_2O_5 = 1,33 : 1$ ), neutralizare finală cu amoniac ( $N_{\text{NH}_3} : P_2O_5 = 0,3 : 1$ ), până la un pH = 7,0 - 7,5 și realizarea unui conținut maxim de 32% substanță activă.

Prin urmare, soluțiile industriale NP fără calciu, pot înlocui acidul fosforic și azotatul de amoniu în procesul de obținere a soluțiilor de bază NPK.

6. Studiile efectuate asupra recuperării zincului și cuprului din zgurile de bronz au permis să se stabilească condițiile recuperării selective a zincului (tratate cu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20% timp de 60 minute la  $80^\circ\text{C}$ ), respectiv a cuprului (tratate cu  $\text{HNO}_3$  20% timp de 60 minute la  $20^\circ\text{C}$ ).

7. Studiile consacrate recuperării zincului și fierului din zgura de zinc au stabilit o dependență bine definită între gradul de recuperare al zincului, respectiv fierului și concentrația acidului azotic, timp, temperatură, raport masic zgură : acid. Pentru a realiza același grad de recuperare pentru zinc și pentru fier, s-au stabilit condițiile procesului ( $\text{HNO}_3$  20%,  $t = 50^\circ\text{C}$ , raport masic zgură : acid = 1 : 4, durata procesului 60 minute).

8. Prin prelucrarea cu acid sulfuric a deșeurilor de baterii se obțin soluții acide de sulfat de zinc și mangan. Gradul de recuperare al manganului este mai mare în cazul deșeurilor calcinate ( $400 - 600^\circ\text{C}$  timp de 2 ore) deoarece are loc reducerea parțială a oxizilor superiori ai manganului la oxid de mangan(II) -  $\text{MnO}$  - care reacționează ușor cu acidul sulfuric.

9. Soluțiile de microelemente obținute prin tratarea cu acizi a deșeurilor studiate, pot fi utilizate în procesul de fabricare al îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente, după o prealabilă neutralizare a acidității libere cu carbonat (sau hidroxid) de potasiu.

10. În vederea interpretării datelor experimentale, pentru complexii zincului și manganului cu polifosfați liniari, pe baza datelor din literatură s-a calculat și trasat grafic dependența de pH sau pL a fracției molare a speciilor ce se pot forma. Întrucât în sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă, se formează și complecși polimetaliți, s-a stabilit pentru fracțiile molare ale

diferitelor specii, un algoritm de calcul prin funcții de două variabile independente ( $pL$  și  $pZn$ ), a căror reprezentare grafică s-a realizat tridimensional.

11. Pentru alegerea metodei complexometrice de analiză a conținutului de zinc sau mangan din soluție, s-a calculat și trasat grafic dependența de pH a constantelor condiționale globale de formare ale complexilor 1 : 1 și 1 : 2 cu polifosfații liniari. Pe baza datelor obținute, s-a putut alege metoda complexometrică.

12. Studiul formării complexilor în sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă, a pus în evidență formarea la  $pH \cong 9$  a anionului complex 1 : 2  $Zn(P_2O_7)_2^{6-}$ , iar la  $pH \cong 6$  a produsului insolubil cu raport molar de combinare  $Zn : L = 2 : 1$ . Datele experimentale corelează cu datele obținute prin calcul.

13. pH-ul și raportul molar  $L : Zn$  la care în sistemul sulfat de zinc - pirofosfat de sodiu - apă nu se mai separă fază solidă ( $pH > 8$  și raport molar  $L : Zn > 1$  pentru soluții cu  $c < 0,006M$ , respectiv  $pH > 9$  și raport molar  $L : Zn > 1,8$  pentru soluții cu  $c = 0,025 - 0,2M$ ) corespunde existenței în sistem a anionului complex 1 : 2, care conferă stabilitate soluției. Deci pirofosfatul de sodiu poate fi utilizat ca agent de complexare pentru zinc, în cadrul procesului de obținere a îngrășămintelor lichide complexe ce conțin zinc.

14. Cercetările efectuate asupra sistemului sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă, au scos în evidență formarea la  $pH \cong 7,5$  a anionului complex 1 : 1  $MnP_2O_7^{3-}$ , iar la  $pH \cong 9,5$  a anionului complex 1 : 2  $Mn(P_2O_7)_2^{6-}$ . La introducerea ionilor  $Mn^{2+}$  în soluția de pirofosfat de sodiu, se formează la  $pH \cong 6,5$  și raport molar  $Mn : L \geq 3 : 2$ , compusul insolubil cu raport molar de combinare 3 : 2. La introducerea ligandului în soluția de sulfat de mangan, se separă la  $pH = 5 - 6$  produsul solid cu raport molar de combinare 2 : 1. Datele experimentale corelează cu datele obținute prin calcul.

15. Valoarea pH-ului și a raportului molar  $L : Mn$  la care în sistemul sulfat de mangan - pirofosfat de sodiu - apă nu se mai separă fază solidă ( $pH > 9,5$  și raport molar  $L : Mn > 1,4$  pentru soluții cu  $c \leq 0,025M$ , respectiv  $pH > 10$  și raport molar  $L : Mn > 10$  pentru soluții cu  $c = 0,05 - 0,1M$ ) corespunde existenței în sistem a anionului complex 1 : 2. Valoarea mai mică, la  $pH = 7,0 - 7,5$ , a constantei condiționale de formare a complexului 1 : 2 și cantitățile mari de ligand necesare obținerii unor soluții limpezi, nu recomandă utilizarea pirofosfatului de sodiu ca agent de complexare pentru mangan, în cadrul procesului de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente.

16. Studiul formării complexilor în sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă, confirmă formarea anionilor complecși 2 : 1  $Zn_2P_3O_{10}^{7-}$ , la  $pH \cong 6,2$ , 3 : 2  $Zn_3(P_3O_{10})_2^{4-}$  la  $pH \cong 6,5$ , 1 : 1  $ZnP_3O_{10}^{3-}$ , la  $pH \cong 7,0$  și 1 : 2  $Zn(P_3O_{10})_2^{8-}$  la  $pH \cong 9,3$ . Datele experimentale corelează cu datele obținute prin calcul.

17. pH-ul și raportul molar L : Zn la care în sistemul sulfat de zinc - tripolifosfat de sodiu - apă nu se mai separă fază solidă ( $\text{pH} > 6,8$  și raport molar L : Zn  $> 0,7$  pentru soluții cu  $c < 0,006\text{M}$ , respectiv  $\text{pH} > 9,5 - 10$  și raport molar L : Zn  $> 1,2 - 1,5$  pentru soluții cu  $c = 0,02 - 0,1\text{M}$ ) corespunde existenței în sistem a anionului complex 1 : 2, care conferă stabilitate soluției. Deci tripolifosfatul de sodiu poate fi utilizat ca agent de complexare pentru zinc, în cadrul procesului de obținere a îngrășămintelor lichide complexe ce conțin zinc.

18. Cercetările efectuate asupra sistemului sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă, au scos în evidență formarea la  $\text{pH} \cong 8$  a anionului complex 1 : 1  $\text{MnP}_3\text{O}_{10}^{3-}$ , iar la  $\text{pH} \cong 7,5$  a compusului insolubil cu raport molar de combinare Mn : L = 2 : 1. Datele experimentale corelează cu datele obținute prin calcul.

19. Valorile pH-ului și raportului molar L : Mn la care în sistemul sulfat de mangan - tripolifosfat de sodiu - apă nu se mai separă fază solidă ( $\text{pH} > 9,3$  și raport molar L : Mn  $> 1,4$  pentru soluții cu  $c \leq 0,006\text{M}$ , respectiv  $\text{pH} > 10$  și raport molar L : Mn  $> 3$  pentru soluții cu  $c = 0,05 - 0,2\text{M}$ ) corespunde existenței în sistem a anionului complex 1 : 1. Ca atare, tripolifosfatul de sodiu poate fi utilizat ca agent de complexare pentru mangan, în cadrul procesului de obținere a îngrășămintelor lichide complexe ce conțin mangan.

20. Pe baza datelor din literatură s-a calculat și reprezentat grafic dependența de pH a fracției molare a speciilor complecșilor 1 : 1 ai Zn, Mn, Cu, Fe(II), Fe(III) și Co cu EDTA. Din reprezentările grafice s-au stabilit în funcție de pH, domeniile de existență ale complecșilor.

21. Studiile referitoare la formarea complecșilor zincului și manganului cu sarea disodică a acidului etilendiaminotetraacetic, au relevat că formarea complecșilor 1 : 1 are loc prin înlocuirea de către ionii  $\text{Zn}^{2+}$  și  $\text{Mn}^{2+}$  a celor doi hidrogeni din grupările carboxilice ale ligandului. Domeniile de pH pentru care complecșii 1 : 1 sunt stabili, corespund cu domeniile stabilite prin calcul.

22. Pe baza rezultatelor obținute, s-a propus un proces tehnologic de obținere a îngrășămintelor lichide complexe cu microelemente.

## BIBLIOGRAFIE

1. A.Iovi, *Tehnologia îngrășămintelor minerale*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1977
2. A.Iovi, *Îngrășăminte cu microelemente*, Curs, Timișoara, 1982
3. D.Davidescu, Z.Borlan, V.Davidescu și C.Hera, *Chimizarea agriculturii. II. Fosforul în agricultură*, Editura Academiei Române, 1974
4. D.Davidescu și V.Davidescu, *Chimizarea agriculturii. IV. Potasiul în agricultură*, Editura Academiei Române, 1979
5. D.R.Williams, *The Metals of Life*, Van Nostrand Reinhold Comp., London, 1971
6. \*\*\*, *Brevet RFG 2847463*, 29.05.1980
7. V.Liptakova, R.Nadvornik, J.Teren și E.Hutar, *Brevet Czech. CS 234967*, 15.01.1987
8. V.Liptakova, R.Nadvornik, Z.Kleinova și F.Kotvas, *Brevet Czech. CS 234290*, 01.03.1987
9. J.Teren, V.Liptakova, D.Lukansky și R.Nadvornik, *Brevet Czech. CS 213813*, 01.01.1984
10. V.Liptakova, J.Teren, R.Nadvornik și D.Lukansky, *Brevet Czech. CS 213814*, 01.05.1984
11. R.Nadvornik, J.Teren, J.Synak, D.Lukansky și *Brevet Czech. CS 210820*, 15.09.1983
12. R.Nadvornik, V.Liptakova, J.Teren, și F.Kotvas, *Brevet Czech. CS 213006*, 01.01.1984
13. G.Almassy, L.Dienes, J.Antal, R.Csanyi, L.Orsanyi, Z.Somogyi, L.Vereb, J.Kalasz și S.Horvath, *Brevet Hung. Telies HU 23210*, 30.08.1982
14. G.Almassy, P.Ladanyi, F.Gati și B.Mezzaros, *Brevet Hung. Telies HU 50089*, 25.02.1988
15. N.B.Kuznetova, T.K.Akaeva și V.A.Smironov, *Ref. Zhur. Khim.*, 1988, 22L 15
16. N.F.Vovkotrub, S.A.Ivanițkaia și T.I.Bogomaz, *Brevet URSS*, 1439093, 23.11.1988
17. B.Lubis, G.Kozemekaitis, A.Sviklas și L.Samouliene, *Brevet URSS SU 1279982*, 30.12.1986
18. J.Cerny, V.Vrba, V.Bulena și J.Stavik, *Brevet Czech. CS 210215*, 30.08.1982
19. V.Liptakova și R.R.Nadvornik, *Brevet RSC*, 223077, 15.03.1986
20. V.Liptakova și Z.Klainova, *Brevet RSC*, 241558, 15.09.1987
21. D.P.Ugai, S.Tuhtaev, M.T.Saibova și M.R.Iugai, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1986, 31(8), 2129
22. N.Sitieva și K.Sulanmaikulov, *Ref. Zhur. Khim.*, 1985, 21B 3209
23. D.I.Brazauskene, G.V.Rutkauskene și A.V.Sviklas, *Ref. Zhur. Khim.*, 1987 7B 3203
24. B.K.Djasakueva, K.R.Râsmendeev și T.S.Kojanova, *Ref. Zhur. Khim.*, 1986, 6B 3188
25. J.Teren, E.Hutar, J.Truksa, J.Harmaniak, E.Vazny, K.Chromicky și P.Mezzaros, *Brevet Czech. CS 249884*, 15.03.1988
26. P.T.Junusova, I.T.Mirzaev și D.N.Junusov, *Ref. Zhur. Khim.*, 1988, 23L 211
27. E.Tyihak, L.Trezl, I.Rusznak, D.Foldesi și B.Szabo, *Brevet Hung. Telies HU 35245*, 28.06.1985
28. V.A.Smironov, N.G.Javoronkova și N.B.Kuznețova, *Ref. Zhur. Khim.*, 1988, 24L

290

29. V.A.Smirnov, N.B.Kuzneţova, N.G.Javoronkova şi I.G.Sirokov, *Ref. Zhur. Khim.*, **1989**,24L 243
30. J.Teren, E.Hutar, J.Tehlas, V.Nosko, E.Vazny şi K.Chromicky, *Brevet Czech. CS* 239384, **15.06.1987**
31. J.Teren, E.Hutar, R.Babek, E.Vazny, K.Chromicky şi P.Meszaros, *Brevet Czech. CS* 253905, **15.10.1988**
32. K.Kostandinov, P.Trifonov, A.Pavlova şi P.Buchvanov, *Brevet Ger. Offen. DE* 3701042, **23.07.1987**
33. M.Dankiewicz, J.Sas, O.Nowosielski şi M.Waydowska, *Brevet Pol. PL* 129400, **30.11.1985**
34. F.Griselli, *Eur. Pat. Appl. EP* 107450, **02.05.1984**, cf. *Chem. Abstr.* **1984**,101, 37727
35. O.Nowosielski, A.Beresniewicz, E.Wilk, Struszezyk, J.Borkowski, M.Mijas, W.Randomanski, J.Narkiewicz şi A.Komosa, *Brevet Pol. PL* 141547, **30.03.1988**
36. M.Billia şi J.Klineak, *Brevet Ger. Offen. DE* 3823539, **26.01.1989**
37. Saito Tokuo, *Brevet Japonia* 01 160885, **23.06.1989**, cf. *Chem. Abstr.* **1990**,112, 97569
38. Mehta Asheesh Vinay, *Brevet Indian IN*164239, **04.02.1989**, cf. *Chem. Abstr.* **1990**,112, 197131
39. A.Scott, *Brevet USA* 4652294, **24.03.1987**
40. D.Lukansky, J.Teren, A.Pukacova şi R.Nadvornik, *Brevet Czech. CS* 216448, **01.06.1985**
41. A.Ostrowska, Z.Szczubialka, S.Gawlinski, A.Gluski, B.Sawicka şi J.Dzierzawski, *Brevet Pol. PL* 121115, **30.04.1982**
42. Z.Borlan, I.C.Hera, L.Tigănaş şi D.Dornescu, *Brevet România RO* 89797, **30.10.1986**
43. Q.Shen, G.Xu şi L.Yu, *Brevet China*, 1075705, **01.09.1993**, cf. *Chem. Abstr.* **1994**,120(13), 162812
44. Z.Borlan, D.Dornescu, L.Tigănaş, D.Nebunelea şi G.Durnitru, *Brevet România*, 103652, **10.09.1993**
45. Guo Jingfeng, *Brevet China*, CN 1089251, **13.07.1994**, cf. *Chem. Abstr.* **1995**, 122(7), 80274
46. K.Aoki, T.Fukumoto şi K.Ishihara, *Brevet Japonia*, 06 24884, **01.02.1993**, cf. *Chem. Abstr.* **1994**, 120 (15), 190494
47. O.Nowosielski, A.Brambor, H.Gorecki, J.Hoffmann, J.Marcisiak şi K.Murawski, *Brevet Polonia*, PL 160363, **31.03.1993**
48. D.Brazauskiene, V.Gedvilas, A.Sviklas şi J.Petrauskiene, *Brevet URSS SU* 1549941, **15.03.1990**
49. Sinha Niharendubikas, *Brevet Indian IN*153597, **28.07.1984**, cf. *Chem. Abstr.* **1985**,102, 203237
50. V.Liptakova, Z.Kleinova şi R.Nadvornik, *Brevet Czech. CS*239410, **16.04.1987**
51. Y.Yu, *Brevet China*, 1077706, **27.10.1993**, cf. *Chem. Abstr.* **1994**,121(1), 8191
52. S.Blasl, *Brevet Austria*, 396785, **25.11.1993**
53. M.Dankiewicz şi O.Novozielski, J.Sas, *Brevet Polonia*, 139406, **31.12.1987**
54. \*\*\*, *Brevet Japonia* 58 223681, **26.12.1983**
55. J.Washuetl, *Brevet Austria* 381926, **10.12.1986**

56. L.Li, *Brevet China*, 1076684, **29.09.1993**, cf. *Chem. Abstr.* 1994,120(19), 243504
57. Liu Yongyan, Jiang Zhenghua și Guo Yuanjing, *Brevet China*, 1090565, **10.08.1994**
58. Tozawa Takashi, Endo Masahiro, Maejima Ichiro și Morishima Keiko, *Brit. UK Pat. Appl. GB* 2174689, **12.11.1986**, cf. *Chem. Abstr.* 1987, 106, 66411
59. V.Borlan, O.Bunescu, V.Ciotea, G.Budoi și G.Nistor, *Brevet România RO* 91367, **30.04.1987**
60. J.Teren, E.Hutar și P.Bajci, *Brevet Czech. CS* 246015, **15.10.1987**
61. Matsunaga Michiko, *Brevet Japonia* 62 138458, **22.06.1987**
62. V.N.Sterlin, N.N.Malakhova, V.M.Lembrikov, N.M.Dyatlova și A.Yu.Kireeva, *Brevet URSS SU* 1152949, **30.04.1985**
63. L.S.Bezuevskii, V.A.Garmash, J.Ciparis, G.Popova și V.V.Zahkarov, *Brevet URSS SU* 1560532, **30.04.1990**
64. G.Almassy și I.Pais, *Brevet Hung. Teljes HU* 31040, **28.04.1984**
65. Noguchi Katsunori, Kinooka Yuzo și Iwamoto Kazuo, *Brevet Japonia*, 01 239077, **25.09.1989**, cf. *Chem. Abstr.* 1990, 113, 58006
66. G.Almassy, J.Pais și E.Kerteszetzi, *Brevet Hung. Teljes HU* 186496, **06.12.1987**
67. \*\*\*, *Brevet Czech CS* 199574, **15.08.1980**
68. J.Besan, N.Gesztelyi și F.Kollath, *Brevet Hung. Teljes HU* 32314, **30.07.1984**
69. C.Mateescu, E.Princz, A.Nimară, L.Martony și N.Frâncu, *Brevet România RO* 93426, **25.06.1987**
70. O.Nowosielski, J.Smoter, H.Wisniewska, M.Owczank, M.Wysoka-Owczank, A.Gluski, B.Sawika și J.Gajek, *Brevet Polonia PL* 116403, **28.02.1983**
71. C. Mateescu, A. Iovj și Ana Nimară, *Științe, procese, fenomene și tehnologii agroalimentare 1996*, 12 - 16, Volum publicat la " *The 2-th Conference of Agrofood Chemistry and Technology*", Timișoara 18 - 20 Apr. 1996
72. M.Molnar, L.Molnar și I.Szemes, *Brevet Hung. Teljes HU* 65349, **02.05.1994**
73. Yang Zhengyin, Wang Liufang și Xu Buwei, *Huaxue Shijie*, 1994, 37(7), 376, cf. *Chem. Abstr.* 1995, 122(17), 212902
74. R.Nadvornik, F.Cermak, J.Teren, R.Babek și I.Maskovic, *Brevet Czech CS* 163523, **15.07.1976**
75. V.N.Cocetcov, *Proizvodstov jitchih complexnih udobrenii*, Izd. Himia, Moscova, **1978**
76. J.R.Kenton, *Brevet USA* 4356021, **26.10.1982**
77. J.R.Kenton, *Brevet USA* 4356053, **22.06.1982**
78. T.P.Williams, *Eur. Patent. Appl. EP* 237775, **23.09.1987**
79. Takahashi Naoki și Tanaka Sumihisha, *Brevet Japonia* 80 03386, **11.01.1980**
80. H.Gorecki și J.Hoffman, *Przen. Chem.*, 1995, 74(3), 87
81. W.P.Thomas și W.S.Laroton, *Brevet USA*, 4721519, **26.01.1988**
82. I.Pentek, J.Horvath, J.Kovecses și L.Skrabak, *Hung. Teljes HU* 35228, **28.06.1985**
83. H.J.Emeleus și A.G.Sharpe, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol.4, Acad. Press, 1962
84. J.R.Van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, Vol.I, Intersci Publ. Inc. New York, **1958**
85. N.Vâlceanu, *Teza de doctorat*, IP Timișoara, 1971
86. K.R.Andress și R.Nachtrab, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1961, 311, 13
87. Toniguchi Kazuo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1984, 57(4), 909
88. Toniguchi Kazuo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1984, 57(4), 915

89. D.M.Hayes, G.L.Kenyon și P.A.Kollman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, 100(14), 4331
90. D.B.Boyd, *Theor. Chim. Acta*, 1969, 14(5),402
91. F.H.Stillinger, T.A.Webwr și C.W.David, *J. Chem. Phys.*, 1982, 76(6), 3131
92. C.S.Ewig și J.R.Van Wazer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1988, 110(1), 79
93. Buyong Ma, M.Cynthia și H.F.Schaefer, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 8216
94. R.Pascard, M.Chaunac și E.Grison, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1971, (2),429
95. M.G.Taylor, K.Simkiss și M.Leslie, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1994, 90(4),641
96. S.N.Lambert și J.I.Watters, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79(17), 4262
97. R.K.Osterheld, *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, 1133
98. R.Nasanen, *Suomen Kemistilehti*, 1960, 33B, 47, cf. *Chem. Abstr.*, 1961, 55, 72a
99. H.Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Band I, Leipzig 1960
100. I.M.Kolthoff și P.J.Elving, *Treatise on Anal. Chem., Part.II., Analytical Chemistry of the Elements*, Vol.5, Intersci. Publ. NY, London, 1961
101. R.R.Irani și C.F.Callis, *J. Phys. Chem.*, 1961, 65(6), 934
102. H.J.Emeleus și A.G.Sharpe, *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem*, Vol. 4, Acad. Press. Inc. New York, 1962
103. L. Meites, *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw Hill Book Comp. Inc., NY, Toronto, London, 1963
104. A.F., *Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis*, Prentice Hall Inc., 1964
105. R.R.Irani și T.A.Taulli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1966, 28(4), 1011
106. T.A.Blackburn, *Equilibrium - a Chemistry of Solution*. Holt. Rinehart and Winston Inc., 1969
107. V.P.Vasiliev, S.A.Aleksandrova și L.A.Cohergina, *Zh. Neorg. Khim.*, 1970, 15(12), 3185
108. V.P.Vasiliev, S.A.Aleksandrova și L.A.Cohergina, *Zh. Neorg. Khim.*, 1970, 15(7), 1751
109. C.M.Frey și J.E.Stuehr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, 94(25), 8898
110. O.W.Edwards, T.D.Farr, L.R.Durn și J.D.Hatfield, *J. Chem. Eng. Data*, 1973, 18(1), 24
111. H.Silber și P.Welmer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, 37(4), 1025
112. J.C.Bailar, H.J.Emeleus, R.Nyholm și A.F.Trotman, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol.II, Pergamon Press, Oxford, NY, 1975
113. Iu.Iu.Lurie, *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR Publ. Moscova, 1975
114. M.R.Melardi, G.Ferroni și J.Galea, *Rev. Chim. Miner.*, 1979, 16(1), 19
115. M.R.Melardi, G.Ferroni și J.Galea, *Rev. Chim. Miner.*, 1979, 16(3), 223
116. A.Delarmoy, J.Hernion, J.C.Bavay și J.Nicole, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 1979, 289(15), 401
117. L. Kolditz, *Anorganische Chemie*, Teil 1, VEB Deutcher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1980
118. A.Delarmoy, J.Nicole și J.Hernion, *Anal. Chim. Acta*, 1982, 134, 341
119. A.I.Talknev, I.A.Vinocurov și V.I.Kravtsov, *Vestn. Leningrad. Univ., Fiz., Khim.*, 1984, (2), 70
120. J.A.Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw Hill Book Comp., 1985
121. C.Stefano, C.Foti și A.Gianguzza, *J. Chem. Res. Synop.*, 1994, (12), 464
122. D.F.Shriver, P.W.Atkins și C.H.Langford, *Inorganic Chemistry*. W.H. Freeman & Company, New York, 1990
123. J.A.Wollhoff și J.T.G.Overbeek, *Rec. Trav. Chim.*, 1959,78, 759

124. O.Moe și A.S.Wiest, *Anal. Biochem.*, 1976, 77(1), 73
125. R.Yu.Bek, E.E.Abduraimov, B.D.Zhukov și L.Borodikhina, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 1976, (4),20
126. D.H.Karweik și C.O.Huber, *Anal. Chem.*, 1978, 50(8), 1209
127. J.K.Lee și L.M.Kwon, *Korean J. Chem. Eng.*, 1989, 6(1), 1; cf. *Chem. Abstr.*, 1989, 110, 211542
128. E.E.Abduraimov, R.Yu.Bek și B.D.Zhukov, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 1976, (4),27
129. E.E.Abduraimov și R.Yu.Bek, *Teor. Tekhnol. Zashch. Svoistva Gal'vanicheskikh Pokrytii*, 1981, 21; cf. *Chem. Abstr.*, 1982, 97, 171189
130. J.Vaid și T.L.Rama Char, *Bull. India Sect. Electrochem. Soc.*, 1958, 7, 5
131. M.G.Muskina, M.S.Novakovski și Nguen Chong Yen, *Zh. Neorg. Khim.*, 1967, 12(9), 2351
132. L.I.Vinogradova, E.A.Maksimiyuk, E.N.Tekster și Z.Jarv, *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, 1973,46(10), 2229
133. T.Nozaki, Y.Yamamoto, M.Mise, S.Kobayashi, K.Kutsuna și H.Yamashita, *Bunseki Kagaku*, 1987, 36(6), 386; cf. *Chem. Abstr.*, 1987, 107, 84364
134. M.Bobtel'sky și S.Kertes, *J. Appl. Chem.*, 1955, (5), 125
135. H.Richter, R.Doellin și D.Moeller, *Brevet Ger. (East)* 74771, 20.07.1970
136. N.Yu.Morozova și N.M.Selivanova, *Zh. Neorg. Khim.*, 1976, 21(6), 1606
137. N.M.Selivanova, N.Yu.Morozova și G.A.Selivanova, *Zh. Neorg. Khim.*, 1978, 23(5), 1206
138. N.M.Selivanova, N.Yu.Morozova și G.A.Selivanova, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 1978, 21(3), 311
139. N.Yu.Morozova, N.M.Selivanova și T.I.Khozainova, *Zh. Neorg. Khim.*, 1978, 23(2), 341
140. B.M.Nirsha, T.V.Homutova, A.A.Fakaev, V.M.Agre și B.V.Zhadanov, *Zh. Neorg. Khim.*, 1980, 25(2), 391
141. V.V.Kokhanovskii, *Zh. Neorg. Khim.*, 1995, 40(1), 173
142. J.McCullough și J.D.Hatfield, *J. Chem. Eng. Data*, 1972, 17(3), 344
143. T.Flora, *Nehezveg Yip. Kut. Intez. Kozl.*, 1982, 13, 169; cf. *Chem. Abstr.*, 1983, 98, 100127
144. T. Flora, *Thermochim Acta*, 1984, 76(1-2), 1
145. K.Byrappa și B.V.Dutt, *J. Mater. Sci.*, 1994, 29(2A), 6468
146. L.Olive, J.Oakes, J.W.Rockliffe și E.G.Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1986, 82(10), 3149
147. H.Bilinski, *Polyhedron*, 1983, 2(5), 353
148. M.Bobtel'sky și S.Kertes, *J. Appl. Chem.*, 1955, (5), 675
149. J.I.Watters și I.M.Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, 70(7), 2455
150. Aoki Shigeki și Arai Yasuo, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1974, (1), 60; cf. *Chem. Abstr.*, 1974, 80, 94676
151. D.Cabelli și B.H.J.Bielski, *J. Phys. Chim.*, 1984, 88(14), 3111
152. M.V.Goloshchapov și B.V.Martynenko, *Zh. Neorg. Khim.*, 1971, 16(7), 1920
153. O.Radovici și C.Vass, *Rev. Roum. Chim.*, 1973, 18(7), 1105
154. J.I.Watters și A.Aaron, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75(3), 611
155. H.A.Laitinen și E.I.Onstott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, 72(10), 4729
156. E.A.Ukse și A.I.Levin, *Zh. Obsch. Khim.*, 1954, 24(4), 775



157. K.B.Yatsimirskii și V.P.Vasilev, *Zh. Anal. Khim.*, 1956, 11, 536
158. O.E.Schupp, P.E.Sturroch și J.I.Watters, *Inorg. Chem.*, 1963, 2, 106
159. M.L.Nebel și D.F.Boltz, *Anal. Chem.*, 1964, 36(1), 144
160. S.Ramamoorthy și P.G.Manning, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, 35(4), 1279
161. N. T. Vladimirskaya și M. L. Chepelevetskii, *Tr. Nauch. - Issled. Udobr. Insectofingits*, 1968, 1(209), 121; cf. *Chem. Abstr.*, 1971, 74, 119519
162. L.A.Sevciuk, L.Ia.Enaleva și R.P.Litvinov, *Ref. Zh. Khim.*, 1975, 17B, 234
163. V.V.Kondratiev și V.I.Kravtsov, *Elektrokhimiya*, 1994, 30(11), 1301
164. C.Heitner-Wirguin și J.Kendy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, 22, 253
165. C.L.Sharma, A.K.Singh și M.P.Singh, *J. Indian Chem. Soc.*, 1976, 53(10), 1060
166. \*\*\*, *Brevet Japonia* 58 36911, 04.03.1983
167. L.G.Bhatgadde și S.Mahapatra, *Def. Sci. J.*, 1988, 38(2), 119; cf. *Chem. Abstr.*, 1989, 110, 143496
168. V.V.Kokhanovskii și Z.N.Zemtsova, *Vesti Akad. Nauk BSSR, Ser. Khim. Nauk*, 1981, (5), 5
169. M.Watanabe și S.Onoda, *J. Mater. Sci.*, 1990, 25(5), 2389
170. V.B.Spikovskii și G.V.Makovskaya, *Zh. Neorg. Khim.*, 1965, 10(5), 1062
171. J.Oakes și G.E.Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1983, 79(2), 543
172. V.Zang și R. van Eldek, *Inorg. Chem.*, 1990, 29(9), 1705
173. J.D.Rush, Z.Maskos și W.H.Koppenol, *Febs Lett.*, 1990, 261(1), 121
174. Z.A.Sheka, L.P.Andryusenko și I.A.Sheka, *Zh. Neorg. Khim.*, 1967, 12(1), 74
175. L.W.Malik și C.L.Sharma, *J. Indian Chem. Soc.*, 1968, 45(6), 503
176. L.P.Andryusenko, Z.A.Sheka și I.A.Sheka, *Zh. Neorg. Khim.*, 1966, 11(6), 1266
177. V.A.Leitsin și S.D.Grekov, *Zh. Neorg. Khim.*, 1966, 11(2), 278
178. M.P.Singh, L.W.Malik și Y.P.Singh, *Curr. Sci.*, 1977, 46(6), 173
179. V.V.Kohlanovskii, *Zh. Neorg. Khim.*, 1987, 32(6), 1420
180. P.I.Yaksova, *Trudy Voronezh. Univ.*, 1957, 42(2), 63
181. V.A.Leitsin și S.D.Grekov, *Zh. Neorg. Khim.*, 1966, 11(9), 2116
182. K. Sano și K.Sonobe, *Brevet Japonia JP 75 46600*, 25.04.1975
183. I.A.Ammar și A.Saad, *Electrochim Acta*, 1971, 16(3), 383
184. G.G.Harmmers și M.L.Morrell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86(7), 1497
185. V.P.Vasiliev și S.A.Aleksandrova, *Deposited Doc.* 1976, VINITI 3276 - 76, 8 pag; cf. *Chem. Abstr.*, 1978, 89, 95847
186. V.V.Kokhanovskii și E.A.Prodan, *Zh. Neorg. Khim.*, 1988, 33(3), 761
187. V.V.Kokhanovskii și E.A.Prodan, *Zh. Neorg. Khim.*, 1989, 34(10), 2476
188. Z.N.Zemtsova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.*, 1989, 25(1), 103
189. J.I.Watters, S.M.Lambert și E.D.Loughran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78(22), 4855
190. J.I.Watters, S.M.Lambert și E.D.Loughran, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, 79(14), 3651
191. H.Ellison și A.E.Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26(9), 1955
192. M.M.Khan și R.P.Rabindra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1973, 35(1), 179
193. E.A.Prodan, L.I.Prodan și N.F.Ermolenko, *Tripolifosfati i ih primenenie*, Minsk, 1969
194. M.M.Crutchfield și R.R.Irani, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, 87(13), 2815
195. K.R.Andress și R.Nachtrab, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 1961, 311, 22
196. G.Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 1965, 48(7), 1712

197. E.A.Prodan și T.N.Galkova, *Zh. Neorg. Khim.*, 1980, 25(5), 1194
198. O.P.Olshevskaya și E.A.Prodan, *Zh. Neorg. Khim.*, 1986, 31(3), 611
199. V.Krasnikov, Z.Konstant, E.A.Prodan și T.Galkova, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis., Khim. Ser.*, 1980, (2), 239
200. E.A.Prodan, T.N.Galkova, M.M.Parlyuchenko și N.N.Sadovnikova, *Zh. Neorg. Khim.*, 1979, 24(8), 2149
201. L.D.Kurbatova, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1988, 33(2), 519
202. L.I.Prodan și M.I.Shtokalo, *Ukr. Khim. Zh.*, 1985, 51(7), 686
203. O.P.Olshevskaya, E.A.Prodan și T.N.Balkova, *Zh. Neorg. Khim.*, 1978, 23(9), 2430
204. L.N.Samuschievich, O.P.Olshevskaya, V.V. Samuschievich și E.A.Prodan, *Kinet. i Katal.*, 1982, 23(4), 793
205. G.Bogdanov, V.Safonov, Z.Dymova, M.Korkhagin și L.N.Sofanova, *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tekhnol. Tekst. Prom.*, 1974, (1), 84
206. L.I.Petrovskaya, E.A.Prodan, L.A.Lesnikovich, L.E.Voropaev și V.V.Shevchuk, *Vestsi Akad. Navuk Belarusi, Ser. Khim. Navuk*, 1993, (1), 35
207. M.Kobayashi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1956, 77, 279; cf. *Chem. Abstr.*, 1957, (51), 15333
208. M.N.Nasonova și V.S.Galnikov, *Vopr. Khim. Khim. Tekhnol.*, 1978, 52,13
209. V.A.Lyutsko, I.A.Pavlova și L.I.Prodan, *Dokl. Akad. Nauk BSSR*, 1975, 19(9), 819
210. I.A.Sheka și L.P.Andrusenko, *Zh. Neorg. Khim.*, 1968, 13(2), 347
211. L.P.Andrusenko și I.A.Sheka, *Zh. Neorg. Khim.*, 1968, 13(10), 2645
212. T.N.Galkova și E.A.Prodan, *Zh. Neorg. Khim.*, 1987, 32(9), 2252
213. E.A.Prodan și T.N.Galkova, *Brevet URSS* 990654, 23.01.1983
214. T.N.Galkova și E.A.Prodan, *Zh. Neorg. Khim.*, 1990, 35(3), 589
215. O.P.Olshevskaya și E.A.Prodan, *Vestsi Akad. Navuk Belarusi, Ser. Khim. Navuk*, 1980, (2), 50
216. M.Kobayashi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1957, 78, 611; cf. *Chem. Abstr.*, 1958, (52), 10797
217. E.A.Prodan și O.P.Olshevskaya, *Vestsi Akad. Navuk Belarusi, Ser. Khim. Navuk*, 1979, (1), 66
218. R.Pribil, *Complexonii în chimia analitică*, Ed. Tehnică, București, 1961
219. R.A.Care și L.A.K.Stavley, *J. Chem. Soc.*, 1956, 4571
220. L.Baetsle și E.Bengsch, *J. Chromatogr.*, 1962, 8, 265
221. C.K.Jorgensen, *Inorganic Complexes*, Acad. Press, London, NY, 1963
222. V.P.Vasilev, L.A.Kocerghina și T.D.Iastrebova, *Zh. Obsch. Khim.*, 1974, 44(6), 1371
223. J.Lagrange și P.Lagrange, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, 1975, 280(7), 423
224. O.Noburu, M.Hiroaki și O.Hitoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1977, 50(2), 406
225. G.S.Teresbin, E.V.Ivanova și N.A.Krasnobacava, *Koord. Khim.*, 1982, 8(9), 1169
226. J.Kragten și L.G.Decnop-Weever, *Talanta*, 1983, 30(8), 623
227. G.P.Daniele, C.Rigano și S.Sammartano, *Talanta*, 1983, 39(2), 81
228. G.P.Daniele, C.Rigano și S.Sammartano, *Anal. Chem.*, 1985, 57(14), 2956
229. M.Chen și R.S.Reid, *Can. J. Chem.*, 1993, 71, 763
230. R.H.Nuttall și D.M.Stalker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, (19), 1884
231. K.Krishan și R.A.Plane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90(12), 3195
232. S.Aimes, R.Gobetto, R.Nano și E.Santucci, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 129(1), L23

233. A.A.Amsheeva, *Zh. Anal. Khim.*, 1978, 33(6), 1054  
 234. J.Korsee, G.A.J.Lewis și P.W.F.Louvrier, *Talanta*, 1985, 32(6), 451  
 235. R.H.Nuttall și D.M.Stalker, *Talanta*, 1977, 24(6), 355  
 236. B.Y.Lin și K.L.Cheng, *Anal. Chim. Acta*, 1980, 120, 335  
 237. D.G.Leaist și L.Hao, *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, 90(1), 133  
 238. I.Kiyoshi, K.Hideyuki și K.Yasuo, *J. Chem. Eng. Japan*, 1986, 19(4), 294  
 239. M.Sorensen și F.H.Frimmel, *J. Chem. Sci.*, 1995, 50(12), 1845  
 240. V.P.Vasiliev, N.K.Grechina și M.V.Tikhomirovna, *Zh. Neorg. Khim.*, 1985, 30(11), 2809  
 241. T.J.Janjic, L.B.Pfendt și V.Popov, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, 41(1), 63  
 242. D.T.Sawyer și J.E.Tackett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85(16), 2390  
 243. R.C.Courtney, R.L.Gustafson, S.Chaberek și A.E.Martell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, 80(9), 2121  
 244. H.B.Lockhart și R.V.Blakeley, *Environ. Lett.*, 1975, 9(1), 19  
 245. M.V.Leonteva și N.M.Dyaltova, *Koord. Khim.*, 1990, 16(5), 673  
 246. M.V.Leonteva și N.M.Dyaltova, *Koord. Khim.*, 1990, 16(6), 823  
 247. J.G.Kloosterboer, *Inorg. Chem.*, 1975, 14(3), 536  
 248. A.Yo.Fridman, M.V.Leonteva și N.M.Dyaltova, *Koord. Khim.*, 1986, 12(6), 736  
 249. L.I.Myochina, V.A.Logrinenko și N.N.Knyazeva, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. Nauk*, 1977, (5), 34  
 250. G.Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 1964, 47(7), 1801  
 251. V.I.Korneev, V.A.Valyaeva și S.I.Zobnin, *Zh. Fiz. Khim.*, 1978, 52(10), 2707  
 252. H.Ackermann și G.Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta*, 1949, 32(4), 937  
 253. G.Schwarzenbach și E.Freitag, *Helv. Chim. Acta*, 1951, 34(5), 1503  
 254. V.L.Huges și A.E.Martell, *J. Phys. Chem.*, 1953, 57(7), 694  
 255. G.Schwarzenbach, R.Gut și G.Anderegg, *Helv. Chim. Acta*, 1954, 37(4), 937  
 256. R.W.Schmid și C.N.Reilley, *J.Amer. Chem. Soc.*, 1956, 78(21), 5513  
 257. H.Ogino, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1965, 38(5), 771  
 258. M.V.Leonteva și N.M.Dyaltova, *Koord. Khim.*, 1990, 16(7), 960  
 259. V.P.Vasilev, E.V.Kozlovskii, E.N.Kalachev și G.V.Chistayakova, *Zh. Neorg. Khim.*, 1985, 30(6), 1457  
 260. O.Kotaro, T.Kiyosi și Y.Takasi, *Talanta*, 1976, 23(11 - 12), 872  
 261. M.S.Zetter, M.W.Grant, E.J.Wood și H.W.Dodgen, *Inorg. Chem.*, 1972, 11(11), 270  
 262. N.I.Pechurova, L.I.Martynenko și N.I.Snezhko, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2 Khim.*, 1978, 19(1), 65  
 263. A.L.Lazzarini, F.E.Lazzarini și M.Mariani, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, 89(20), 3737  
 264. J.Stary, *Anal. Chim. Acta*, 1963, 28(2), 132  
 265. T.R.Bhat și M.Krishnamurthy, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, 25, 1147  
 266. B. Karadakov, P.Nenova și Kh.Ivanova, *God. Vissh. Khim. Tekhnol. Inst. Sofia*, 1978, 25(4), 115  
 267. I.Yu.Salnikov și G.A.Boos, *Zh. Neorg. Khim.*, 1986, 31(9), 2471  
 268. V.I.Korneev, K.V.Astahov și V.I.Ribina, *Zh. Fiz. Khim.*, 1970, 44(5), 1311  
 269. E.Norkus și A.Vaskelis, *Liet. TRS Mosklu Akad. Darb., Ser. B. (Trudi Akad. Nauk Lit. SSR)*, 1983, (6), 36  
 270. E.Norkus și A.Vaskelis, *Liet. TRS Mosklu Akad. Darb., Ser. B. (Trudi Akad. Nauk*

- Lit. SSR*, 1984, (5), 47
271. M.S.Shapnik, A.N.Gilmanova, T.P.Petrova și F.F.Gubaidullin, *Zh. Neorg. Khim.*, 1977, 22(5), 1289
272. M.V.Leontieva și A.Ya.Fridman, *Zh. Neorg. Khim.*, 1986, 31(3), 703
273. M.V.Leontieva, N.N.Barhanova și A.Ia.Fridman, *Koord. Khim.*, 1984, 10(6), 725
274. Y.Kouzu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1985, 58(10), 2778
275. A.P.Brunetti, G.H.Nancollas și P.N.Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, 91(17), 4680
276. M.V.Leontieva și A.Ya.Fridman, *Koord. Chim.*, 1988, 14(3), 320
277. M.V.Leontieva, N.N.Barhanova și A.Ya.Fridman, *Koord. Chim.*, 1985, 11(7), 1007
278. M.S.Shapnik, A.N.Gilmanova, T.P.Petrova și F.F.Gubaidullin, *Zh. Neorg. Khim.*, 1975, 20(8), 2148
279. Yu.I.Salnikov, G.A.Boos și I.V.Ovchinnikova, *Zh. Neorg. Khim.*, 1989, 34(1), 228
280. R.I.Gorelova, V.A.Babici și I.P.Gorelov, *Zh. Neorg. Khim.*, 1971, 16(7), 1873
281. G.A.Boos, I.Iu.Salnikov și O.Iu.Cemkina, *Zh. Neorg. Khim.*, 1982, 27(8), 2026
282. V.P.Vasileev și A.K.Belonogova, *Zh. Neorg. Khim.*, 1977, 22(9), 2407
283. Y.Shuichiro, O.Naboru, I.Kazuo și M.Hiroachi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1981, 54(12), 3753
284. E.Norkus și E.Vaselkis, *Zh. Neorg. Khim.*, 1987, 32(1), 230
285. A.Marton, N.Sukosd-Rozlosnik, A.Vertes, I.C.Nagy și K.Burger, *Inorg. Chim. Acta*, 1987, 137(3), 173
286. Li Huasheng și Fang Wenchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, 27(5), 770
287. A.R.Bowers și C.P.Huang, *Water Res.*, 1987, 21(7), 757
288. E.Sada, H.Kumazawa și H.Hikosaka, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1986, 25(3), 386
289. N.H.Clark și A.E.Martell, *Inorg. Chim.*, 1988, 27(7), 1297
290. J.K.Rudzinski, E.Sada și H.Kumazawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26(10), 2012
291. R.Z.Sakhabutdinov, V.Tronov și I.I.Shavaleev, *Zh. Prikl. Khim.*, 1985, 58(11), 2543
292. S.O.Travin și I.Yu.Shurlatov, *Zh. Fiz. Khim.*, 1981, 55(6), 1453
293. C.Mateescu, A.Iovi și A.Nimara, *A 21-a Sesiune de Comunicări Științifice, Centrul de Cercetări Oltchim, vol. II*, 1995, 401
294. A.Nimara, C.Mateescu, D.Sârbu și C.Gherasim, *Analele Univ. Craiova, Ser. Chim., număr special*, 1995, (2), 340
295. T.C.Migita, K.Ogura și T.Yoshino, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, (6), 1077
296. O.Hiroshi, *Bunseki Kagaku*, 1985, 40(4), 278; cf. *Chem. Abstr.*, 1985, 103, 93491
297. C.E.W.Higginson și U.H.Khan, *J. Chem. Soc. Pak.*, 1983, 5(2), 93; cf. *Chem. Abstr.*, 1983, 99, 147038
298. K.Kanamori, H.Dohmiwa, N.Ukita, I.Kanesaka și K.Kawai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1990, 63(5), 1447
299. K.C.Francis, D.Cummings și J.Oakes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, (3), 493
300. H.H.Christensen și O.Borggaard, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, 1977, A31(9), 793
301. G.McLendon, R.Matekaitis și A.E.Martell, *Inorg. Chim.*, 1976, 15(9), 2306
302. C.Bull, G.J.McCluna și J.A.Fee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105(16), 5290
303. J.Bond și T.I.Jones, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, 55, 1310
304. R.L.Gustafson și A.E.Martell, *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 576
305. R.G.Wilkins și R.Yelin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89(21), 5496
306. S.Harada, Y.Funaki și T.Yasunaga, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 102(1), 136

307. V.P.Vasilev și I.D.Zimina, *Zh. Neorg. Khim.*, **1988**, 33(6), 1627
308. M.Kimura și I.Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1994**, 67(9), 2357
309. Y.Kouzou, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1994**, 67(8), 2115
310. C.Mateescu, A.Iovi și A.Nimară, *A 21-a Sesiune de Comunicări Stiințifice, Centrul de Cercetări Oltechim, vol. II, 1995*, 395
311. A.Iovi și C.Iovi, *Rev. Chim.*, **1993**, 44(4), 329
312. C.Mateescu, A.Iovi și A.Nimară, *Zilele Academice Timișene 25 - 27 mai 1995*, Vol.I, Ed. Mirton, Timișoara, **1995**, 47
313. V.P.Krucenko și B.A.Beremjanov, *Zh. Neorg. Khim.*, **1978**, 23(7), 1922
314. B.A.Beremjanov și V.P.Krucenko, *Zh. Neorg. Khim.*, **1970**, 25(10), 2831
315. B.A.Beremjanov și V.P.Krucenko, *Zh. Neorg. Khim.*, **1975**, 20(8), 2227
316. D.V.Tikaeva, B.A.Beremjanov și V.P.Krucenko, *Zh. Neorg. Khim.*, **1980**, 25(11), 3073
317. V.P.Krucenko și B.A.Beremjanov, *Zh. Neorg. Khim.*, **1980**, 25(11), 3076
318. A.Iu.Mikhailov, B.D.Guller și P.Iu.Zimiyuk, *Zh. Prikl. Khim.*, **1987**, 60(4), 923
319. A.Iu.Mikhailov, B.D.Guller, P.Iu.Zimiyuk și N.A.Ivanova, *Zh. Prikl. Khim.*, **1987**, 60(4), 705
320. E.V.Hamskii, A.S.Bogatirenko, C.Iu.Lebedev, L.M.Liamova și L.I. Marcenko, *Zh. Prikl. Khim.*, **1983**, 56(12), 2649
321. S.S.Bogdanova și V.V.Serdiuk, *Zh. Prikl. Khim.*, **1987**, 60(9), 2084
322. S.S.Elnashaie, T.F.Al-Fariss, S.M.Abdel Razik și H.A.Ibrahim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29(12), 2389
323. A.Iovi și C.Haiduc, *Tehnologia îngrășămintelor minerale*, Lucrări practice, Lit. I.P. Timișoara, **1983**
324. I.Buzás, *Thermal Analysis. Vol.I*, Akad. Kiadó, Budapesta, **1975**
325. A.Weissberger, *Chemical Applications of Spectroscopy*, Intersci. Publ. Inc. New York, **1956**
326. I.I.Plusnina, *Infracrasnîe spectri mineralov*, Izd. Moscovscova Univ., **1977**
327. Koji Nakanishi și P.H.Solomon, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden - Day Inc., San Francisco, **1977**
328. R.Bacaloglu, C.Csunderlik și L.Cotarcă, *Tabele pentru determinarea structurii compuşilor organici*, IPT, Facultatea de Tehnologie Chimică, **1982**
329. A.T.Balaban, M.Banciu și I.Pogany, *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, **1983**
330. C.Luca, A.Luca și I.A.Crișan, *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. Did. Ped., București, **1983**
331. E.Princz, C.Mateescu, N.Frâncu, A.Nimară și A.Iovi, *Buletinul Stiințific și Tehnic Institutul Politehnic Timișoara*, **1985**, 30(44), 13
332. I.Lupu, F.Grigorescu și L.Lupu, *Analiza instrumentală în metalurgie și construcții de mașini*, Ed. Tehnică, București, **1986**
333. C.Mateescu, N.Frâncu, E.Princz, A.Nimară și A.Iovi, *Buletinul Stiințific și Tehnic Institutul Politehnic Timișoara*, **1985**, 30(44), 17
334. C.Liteanu și E.Hopârtean, *Chimie analitică cantitativă - Volumetrie*, Ed. Did. Ped., București, **1972**
335. Tadashi Mizutani, Yoshiaki Fukushima și Osami Kamigaito, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1990**, 63(2), 618
336. A.Nimară, C.Mateescu, E.Princz, L.Martony, N.Frâncu, I.Gottardi și A.Olariu,

- Brevet România*, 94020, 29.09.1987
337. A.Nimară, C.Mateescu, E.Princz, L.Martony, N.Frâncu, A.Olariu și I.Gottardi, *Brevet România*, 94330, 29.09.1987
338. C.Mateescu, A.Nimară, N.Frâncu, E.Princz și L.Martony, *Brevet România*, 94331, 29.09.1987
339. C.Mateescu, A.Iovi și A.Nimară, *Analele Universității Craiova*, număr special, seria Chimie, 1995, vol.1, 272
340. C.Mateescu, A.Iovi, D.Sârbu și C.Gherasim, comunicare la *A 22-a Sesiune de Comunicări Științifice, Centrul de Cercetări Oltchim, Olănești, 1996*, (în curs de publicare)
341. L.Kekedy, *Chimie Analitică*, Craiova, 1982
342. E.Schreiber și D.Lixândroi, *MathCAD, Prezentare și probleme rezolvate*, Ed. Tehnică, București, 1994
343. C.D.Nenițescu, *Chimie organică*, vol.I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980
344. C.Mateescu, A.Iovi și A.Nimară, *Analele Universității Craiova*, număr special, seria Chimie, 1995, vol.1, 276
345. C.Mateescu, A.Iovi, D.Sârbu și C.Gherasim, comunicare la *A 22-a Sesiune de Comunicări Științifice, Centrul de Cercetări Oltchim, Olănești, 1996*, (în curs de publicare)
346. G.Anderegg, *Talanta*, 1993, 40(2), 243
347. A.Ringbom, *Complexation in Analytical Chemistry*, Intersci. Publ., New York/London, 1963
348. E.Princz, A.Nimară, L.Martony, C.Mateescu, N.Frâncu, A.Olariu și I.Gottardi, *Brevet România*, 91667, 25.10.1986