



MD 3685 C2 2008.08.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3685** (13) **C2**

(51) Int. Cl.: *C07F 15/02* (2006.01)
C07C 51/02 (2006.01)
C07C 53/10 (2006.01)
C05D 9/00 (2006.01)
A01N 55/02 (2006.01)
A01P 21/00 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: a 2008 0024 (22) Data depozit: 2008.01.29	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2008.08.31, BOPI nr. 8/2008
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: TURTĂ Constantin, MD; ZUBAREV Vera, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) **Procedeu de obținere a nitratului de hexa-?-acetato-?-3-oxo-
tris(aquo)trifler(III) în formă solidă și de soluție apoasă**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la chimie, în particular la un
procedeu de obținere a nitratului de hexa-?-acetato-
?-3-oxo-tris(aquo)trifler(III) în formă solidă și
lichidă, care poate fi utilizat în diverse domenii, în
special în agricultură în calitate de compus
anticlorozic.

Procedeul, conform invenției, prevede sedi-
mentarea hidroxidului de fier(III) din orice sare a
fierului(III) hidrosolubilă, spălarea și tratarea

2
acestui cu acizi acetic și azotic, în raport molar de
respectiv 3:6:1, după care soluția obținută opțional
se filtrează. Pentru a obține compusul în stare solidă
soluția obținută anterior se concentrează, după care
produsul cristalizat se separă și se usucă.

Revendicări: 4

MD 3685 C2 2008.08.31

Descriere:

Invenția se referă la chimie, în particular la un procedeu nou de obținere a nitratului de hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-tris(aquo)trifler(III) în formă solidă și lichidă, care poate fi utilizat în diverse domenii, în special în agricultură în calitate de compus anticlorozic.

5 Carboxilații bazici de fier datorită proprietăților sale catalitice, de activitate biologică etc. sunt sau pot fi utilizați în diferite domenii tehnologice [1], de exemplu, nitratul de hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-tris(aquo)trifler(III) datorită proprietăților sale pronunțate de combatere a deficienței de fier din plante, a fost propus în calitate de preparat anticlorozic, în special pentru vița-de-vie (preparatul GAJAZOT) [2]. Combaterea clorozei viței-de-vie este o problemă primordială pentru multe zone viticole, inclusiv pentru Republica Moldova.

10 Este cunoscut procedeu de obținere a nitratului de hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-tris(aquo)trifler(III) (în continuare GAJAZOT), care prevede interacțiunea soluțiilor apoase ale nitratului de fier(III) și acetatului de sodiu cu acidul acetic luați în raportul molar respectiv de 1:2:1 [3].

15 Dezavantajul procedurii cunoscut de obținere a preparatului anticloroză GAJAZOT constă în utilizarea ca sursă de fier(III) a nonahidratului nitratului de fier(III), care este o sare relativ scumpă față de alte săruri de fier(III). În plus, nitratul utilizat este instabil la încălzire și prezintă un pericol potențial din cauza prezenței în molecula sa a anionilor de nitrat cu proprietăți de oxidant. Procedul cunoscut prezintă dezavantaje și din punct de vedere ecologic, deoarece se obține o cantitate de deșeurii sub formă de soluție-mamă, care conține azotat de sodiu (NaNO_3) ca produs secundar, ceea

20 ce face imposibilă utilizarea completă a soluției rezultate. Problema pe care o soluționează invenția revendicată constă în elaborarea unui procedeu de obținere a preparatului GAJAZOT pe bază de săruri de fier(III) mai accesibile și mai inofensive, în obținerea prin acest procedeu a unei soluții-mamă cu o compoziție ce ar permite ulterior utilizarea ei directă pentru combaterea clorozei.

25 Invenția soluționează problema prin aceea că procedeu de obținere a preparatului GAJAZOT se desfășoară în trei etape distinse: prima prevede sedimentarea hidroxidului de fier(III) dintr-o sare a fierului(III) hidrosolubilă cu diferite baze. La etapa a doua se obține o soluție-mamă fără compuși secundari, adică o soluție apoasă conținând numai GAJAZOT, care ulterior poate fi utilizat direct. La etapa a treia, la concentrarea acestei soluții se obține GAJAZOT în formă solidă cu următoarea formulă stabilită anterior $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3].

30 Rezultatul invenției constă în aceea că produsele lichide obținute conțin numai nitrat de hexa- μ -acetato- μ_3 -oxo-tris(aquo)trifler(III), iar ca urmare în calitate de preparate anticloroză poate fi utilizat pe lângă produsul de bază solid atât soluția precursoră revendicată, cât și soluția-mamă rezultată după separarea solidului.

35 Procedul de obținere a soluției date, adică a soluției GAJAZOT, prevede sedimentarea hidroxidului de fier(III) din soluții apoase de săruri de fier(III) cu o bază, spălarea hidroxidului proaspăt sedimentat, urmată de tratarea lui la temperatura camerei până la dizolvarea completă cu un amestec de acid acetic și acid azotic concentrați luați în raportul molar hidroxid de fier : acid acetic : acid azotic respectiv de 3:6:1, după care soluția obținută opțional se filtrează.

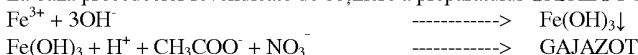
40 Pentru realizarea etapei a treia – a procedurii de obținere a preparatului GAJAZOT, soluția-mamă obținută anterior se concentrează, se separă și se usucă produsul cristalizat.

Soluția reziduală rezultată de la concentrarea soluției-mame, după cum s-a stabilit, are aceeași compoziție ca și soluția-mamă inițială și reprezintă produsul revendicat în primul procedeu. Ca urmare, această soluție poate fi ulterior utilizată ca și soluția-mamă.

45 Ca sare de fier(III) pentru sedimentarea hidroxidului de fier(III) poate fi utilizată orice sare hidrosolubilă, dar cele mai bune rezultate se obțin utilizând hexahidratul clorurii de fier(III).

50 Concentrația optimă de clorură de fier(III) este de 1...3% (calculată pentru hexahidrat). La concentrații mai înalte de 3% se obține un oxihidroxid pentru dizolvarea căruia este necesară o cantitate de acid azotic mai mare față de conținutul stoechiometric, ce duce la ridicarea acidității soluției-mamă ($\text{pH} \leq 1...2$). În consecință, după separarea produsului solid soluția-mamă nu poate fi utilizată.

La baza procedurilor revendicate de obținere a preparatului GAJAZOT stau următoarele reacții:



55 Din reacțiile prezentate se observă că la realizarea procedurilor propuse în calitate de substanță inițială poate servi orice sare solubilă în apă, inclusiv nitratul de fier. Ca sursă de grupări hidroxide pot servi diferite baze hidrosolubile (baze ale metalelor alcaline, de exemplu, sodiu și potasiu, sau hidroxidul de amoniu). Concentrația optimă a soluțiilor apoase de baze este de 14...20%.

MD 3685 C2 2008.08.31

4

Realizarea invenției prevede trei etape.

Etapa 1. Obținerea hidroxidului de fier(III)

La soluția de clorură de fier(III) de 1...3% se adaugă în porțiuni mici soluție de hidroxid de amoniu cu concentrația de 14...20% până la sedimentarea completă a ionilor de fier(III). Hidroxidul de fier(III) se spală prin decantare cu apă distilată până la eliminarea completă a ionilor de Cl^- (testare cu soluție de azotat de argint cu o concentrație de 0,01 M). Hidroxidul de fier se filtrează prin pâlnia Büchner. Sedimentul de pe filtru imediat se folosește la etapa a doua a procedurii nou de obținere a soluției de GAJAZOT.

Etapa 2. Obținerea soluției apoase de GAJAZOT

La gelul hidroxidului de fier(III) proaspăt obținut de la etapa 1 se adaugă acid acetic glacial și acid azotic concentrat. Raportul molar stoechiometric al substanțelor inițiale $\text{Fe}(\text{OH})_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{HNO}_3 = 3:6:1$. Gelul hidroxidului de fier(III) se dizolvă completamente timp de câteva ore. Soluția obținută de culoare roșie-închis se filtrează (opțional în funcție de prezența unor fracții solide).

Etapa 3. Obținerea preparatului GAJAZOT în formă solidă

Soluția obținută la etapa a doua se concentrează prin evaporarea solventului (apă) până la cristalizare. Masa cristalină se filtrează, se usucă la aer pe hârtie de filtru.

Datele de analiză (%) a substanței obținute după procedeul nou:

C – 19,95; H – 4,38; N – 1,93; Fe – 22,90.

Calculat pentru $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

C – 19,86; H – 4,44; N – 1,93; Fe – 23,08.

Spectrele IR și Mossbauer ale substanței obținute conform procedurii nou sunt practic identice cu spectrele IR și Mossbauer ale substanței GAJAZOT preparate conform procedurii anterior. În spectrul IR al substanței sunt prezente benzile de absorbție caracteristice pentru fragmentul $\{\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\}$: $\nu_s(\text{COO})=1595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{COO}) = 1453 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{OCO}) = 730 \text{ cm}^{-1}$ și 668 cm^{-1} , $\nu_s(\text{Fe}_3\text{O}) = 595...602 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_d(\text{Fe-O}) = 375 \text{ cm}^{-1}$. Apa din sfera internă se evidențiază la $3480...3350 \text{ cm}^{-1}$. Grupa NO_3 absoarbe în apropiere de 1400, 1042, 730 și 633 cm^{-1} . Spectrele Mossbauer se prezintă sub formă de dublet cu valorile deplasării de izomer egale cu 0,64 mm/s (300K) și 0,70 mm/s (80K) (valorile sunt calculate față de nitroprusiatul de sodiu). Valorile despicării de cuadropol sunt egale cu 0,58 mm/s (300K) și 0,66 mm/s (80K). Aceste valori indică prezența ionilor de fier(III) în stare de spin maxim ($S=5/2$). Datele analizei chimice, spectrele IR și Mossbauer permit de a trage concluzia că prin procedeul propus se obține substanța GAJAZOT.

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1. La soluția de 1% de clorură de fier(III) hexahidrat ($113,5 \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ în 1350 mL H_2O) puțin încălzită ($\sim 40^\circ\text{C}$) în permanență se adaugă în porțiuni mici soluție de amoniac (14%) până la sedimentarea completă a hidroxidului de fier ($\sim 40 \text{ mL}$). Fulgii de hidroxid de fier(III) se spală prin decantare cu apă de ionii de clor. Sedimentul se filtrează pe pâlnia Büchner, apoi se tratează cu 5,6 mL acid acetic glacial și 1,25 mL acid azotic ($d=1,25$).

După solubilizarea completă a sedimentului soluția se filtrează. Se obțin 150 mL de soluție a nitratului de hexa-?-acetato-?-oxo-tris(aquo)trifler(III) cu concentrația 7,25%, ceea ce corespunde unui conținut de 72,6 g/L. (Pentru tratarea viței-de-vie se utilizează soluție de 0,3% cu un conținut al nitratului de hexa-?-acetato-?-oxo-tris(aquo)trifler(III) de 3 g/L, deci din 1 L soluție cu concentrația de 7,25% pot fi preparați 24 L de soluție cu concentrația de 0,3%.)

Exemplul 2. Soluția obținută în exemplul 1 se evaporă pe baie marină până la început de cristalizare. După răcire până la temperatura camerei substanța cristalizată se separă și se usucă la aer. Randamentul constituie 60% (față de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Datele experimentale ale analizei chimice pentru GAJAZOT, (%):

C – 19,95; H – 4,38; N – 1,93; Fe – 22,90.

Calculat pentru $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

C – 19,86; H – 4,44; N – 1,93; Fe – 23,08.

Soluția reziduală de la cristalizare (143,5 mL) are concentrația de 3% cu un conținut al nitratului de hexa-?-acetato-?-oxo-tris(aquo)trifler(III) de 30,6 g/L. Dintr-un litru de astfel de soluție pot fi preparați 10 L de soluție recomandată pentru tratare.

Soluția reziduală de la cristalizare (143,5 mL) se colectează și se păstrează pentru o utilizare ulterioară în calitate de formă lichidă a preparatului GAJAZOT pentru tratarea viței-de-vie. Soluția este stabilă în timp. În caz de apariție a sedimentului cristalin rezultat de la evaporarea soluției sau a schimbărilor de temperatură, el se redizolvă adăugând cantitatea respectivă de apă.

Exemplul 3. $13,5 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (clorură de fier(III) hexahidrat) se dizolvă în 440 mL apă (soluție de 3%). La soluția obținută și încălzită ($\sim 40^\circ\text{C}$) se adaugă soluție de 20% hidroxid de sodiu până la sedimentarea completă ($\sim 6,1 \text{ mL}$). Hidroxidul de fier(III) obținut sub formă de fulgi se spală prin decantare cu apă de ionii de clor. Restul procedurilor sunt identice cu cele din exemplele 1 și 2. Randamentul este de 56% (față de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

MD 3685 C2 2008.08.31

5

Datele experimentale ale analizei chimice pentru GAJAZOT, (%):

C – 19,89; H – 4,58; N – 1,59; Fe – 22,99.

Calculat pentru $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

C – 19,86; H – 4,44; N – 1,93; Fe – 23,08.

- 5 După cum urmează din datele de mai sus, procedeul revendicat permite de a obține atât un produs în formă solidă, cât și în formă lichidă, care poate fi utilizat la tratarea clorozei, astfel utilizându-se complet soluția-mamă rezultată, care în procedeul cunoscut reprezintă un deșeu.

10

(57) Revendicări:

- 15 1. Procedeu de obținere a soluției apoase de nitrat de hexa-?-acetato-?-oxo-tris(aquo)trifier(III), care prevede sedimentarea hidroxidului de fier(III) din soluții apoase de fier(III) cu o bază, spălarea hidroxidului proaspăt sedimentat, urmată de tratarea acestuia la temperatura camerei până la dizolvarea completă cu un amestec de acid acetic și acid azotic concentrați, în raport molar hidroxid de fier:acid acetic:acid azotic de respectiv 3:6:1, după care soluția obținută opțional se filtrează.
- 20 2. Procedeu de obținere a nitratului de hexa-?-acetato-?-oxo-tris(aquo)trifier(III), care prevede sedimentarea hidroxidului de fier(III) din soluții apoase de fier(III) cu o bază, spălarea hidroxidului proaspăt sedimentat, urmată de tratarea acestuia la temperatura camerei până la dizolvarea completă cu un amestec de acid acetic și acid azotic concentrați, în raport molar hidroxid de fier:acid acetic:acid azotic de respectiv 3:6:1, filtrarea opțională a soluției obținute, concentrarea soluției, separarea și uscarea produsului cristalizat.
- 25 3. Procedeu, conform revendicării 1 sau 2, în care în calitate de sare de fier(III) se utilizează hexahidratul clorurii de fier(III).
4. Procedeu, conform revendicării 3, în care pentru sedimentarea hidroxidului de fier(III) se utilizează soluție de 1...3% de hexahidrat al clorurii de fier(III).

30

(56) Referințe bibliografice:

1. Cannon R.D., White R.P., Inorg. Chem. 36 (1988)195
2. Тома С.И., Велисар С.Г., Шандру И.А., Туртэ К.И., Воронцов В.А. Садоводство и виноградарство Молдавии. 1987, № 7, с. 41-43
3. Weinland R.F., Kessler K., Bayerl A. Z.anorg. Chem. 1924, 132, s. 222

Director Departament:

JOVMIR Tudor

Examinator:

COLESNIC Inesa

Redactor:

CANȚER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0024	
(22) Data depozit: 2008.01.29	
(51) : Int.Cl: <i>C07F 15/02</i> (2006.01) <i>C07C 51/02</i> (2006.01) <i>C07C 53/10</i> (2006.01) <i>C05D 9/00</i> (2006.01) <i>A01N 55/02</i> (2006.01) <i>A01P 21/00</i> (2006.01) Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Procedeu de obținere a nitratului de hexa-m-acetato-m3-oxo-tris(aqu)trifler(III) în formă solidă și de soluție apoasă (71) Solicitantul : INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD Termeni caracteristici : a) limba română: fertilizator, cloroză, acid acetic, acid nitric, carboxil, fier b) limba engleză: fertilizers, chlorosis, acetic, nitric acid, carboxyl, iron, ferric	
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl. - 7)	
Int. Cl. ⁷	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare) MD 1993-2008 EAPATIS 1996-2008 espace.net SU 1924-1994 FIPS.ru 1994-2008 NIGMA.ru	

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	MD 955 G2 1998.04.30	1
A	MD 2361 G2 2004.01.31	1
A	RU 2100365 C1 1997.12.27	1
A	JP 6145120 A 1994.05.24	1
A	JP 1071842 A 1989.03.16	1
A	HU 54172 A2 1991.01.28	1
A	GB 785025 A 1957.10.23	1
A	EP 1667946 A1 2006.06.14	1
A	WO 2007013219 A1 2007.02.01	1
A	Cannon R.D., White R.P., Inorg. Chem. 36 (1988)195	
A	Томы С.И., Велисар С.Г., Шандру И.А., Туртэ К.И, Воронцов В.А. Садоводство и виноградарство Молдавии. 1987, № 7, с. 41-43	
A	Weinland R.F., Kessler K, Bayerl A. Z. anorg. chem. 1924, 132 , s.222	
☐ Documentele următoare sunt indicate in rubrica IV ☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează		
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozit, dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția
E - document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă cand documentul este luat de unul singur
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate sau poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)		Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă divulgare		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2008.06.20
Examinatorul		Colesnic Inesa

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4