

ZRÁŽANIE SOLÍ KYSELINY FYTÍNOVEJ HYDROXYDOM VÁPENATÝM

JAROSLAV KOVÁČ

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pre zistenie podmienok prípravy fytátu vápenatého z prírodného materiálu bolo potrebné prešetriť zrážanie v prírode sa vyskytujúcich fytátov pôsobením $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na štúdium tohto zrážania sa použil fytát vápenatý a fytát horečnatý.

Soli kyseliny fytínovej, ktorá sa najčastejšie uvádza ako kyselina inozitol-hexaortofosforečná $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6(\text{PO}_3\text{H}_2)_6$ [1], sú zväčša vo vode veľmi nepatrne rozpustné. Takmer všetky sa však rozpúšťajú v zriedených minerálnych kyselinách. R. A. Jackman a C. A. Black [2] zistili závislosť medzi rozpustnosťou jednotlivých fytátov a pH roztoku, pri ktorom dochádza k úplnému rozpusteniu. Podľa ich údajov fytát vápenatý je rozpustný v roztoku, ktorý má pH nižšie ako 6, kým fytát horečnatý sa rozpúšťa pri $\text{pH} < 9,7$.

Z toho jasne vyplýva, že pri kyslej extrakcii kukurice dostávajú sa do roztoku všetky horečnaté soli a veľká časť vápenatých solí.

E. Hoff-Jørgensen [3] presnejším meraním zistil, že úplné rozpustenie fytátu vápenatého môže nastať len pri $\text{pH} < 4,3$. Fytát horečnatý je úplne rozpustný pri $\text{pH} < 5$ [4].

Ak sa k fytátu rozpustenému v minerálnej kyseline pridá nadbytok alkoholu rozpustného vo vode, vylúči sa kyslý fytát [4]. Jeho kyslosť závisí od množstva pridanej minerálnej kyseliny [5].

Pri príprave kyslých fytátov uvedeným spôsobom som zistil [6], že vzniknutý fytát nie je jednotnou látkou, ale zmesou kyslých fytátov o rôznej rozpustnosti vo vode a normálneho fytátu. Z alkoholického roztoku po vyzrážaní fytátov som izoloval kyselinu fytínovú.

Z uvedeného možno predpokladať, že rozpúšťanie fytátu v minerálnej kyseline je sprevádzané chemickou reakciou, pri ktorej vzniká kyslá soľ kyseliny fytínovej, kyselina fytínová a časť fytátu ostáva v nezmenenom stave. Táto okolnosť má veľký význam pre zrážanie fytátov z kyslých roztokov, lebo voči zrážadlu budú sa jednotlivé fytáty chovať rozdielne.

Toto platí pre fytát vápenatý i pre fytát horečnatý, pretože pri zrážaní kyslých solí jedného aj druhého fytátu musí prebiehať chemická reakcia. V prípade fytátu horečnatého je dôležitá aj tá okolnosť, že v oblasti, v ktorej je fytát vápenatý nerozpustný, fytát horečnatý je ešte rozpustný a ostane

v roztoku. Preto je potrebné zistiť podmienky, pri ktorých fytát horečnatý prechádza na fytát vápenatý a vylúči sa spolu s fytátom vápenatým.

Chovanie roztoku fytátu vápenatého v minerálnej kyseline voči Ca(OH)_2 ukáže sa názorne zrážaním tohto roztoku pri rôznej teplote. Zvyšovaná teplota ovplyvní reakciu kyslého fytátu s Ca(OH)_2 , a preto pri rovnakom pH musí množstvo vylúčeného fytátu vápenatého stúpať so vzrastajúcou teplotou, pri ktorej sa zrážanie uskutočňuje.

Na sledovanie priebehu prechodu fytátu horečnatého na fytát vápenatý priaznivo vplyva okolnosť, že pri pH 5,5 je fytát horečnatý, ako aj fytát horečnato-vápenatý rozpustný a po túto hranicu vylúčený fytát je vždy vápenatou solou. To znamená, že množstvo fytátu vylúčeného po pH 5,5 udáva zároveň, do akého stupňa zreagoval fytát horečnatý s Ca(OH)_2 .

Na sledovanie obidvoch reakcií možno použiť zisťovanie úbytku kyseliny fytínovej z roztoku pri určitej teplote a za určitý čas.

Na toto sledovanie sa použila titračná metóda R. Heubnera a K. Stadlera [7].

Experimentálna časť

Použité látky

Roztok fytátu vápenatého

50 g fytátu vápenatého 98,7 %-ného, pripraveného z kyslého kukuričného výluhu, miešalo sa 2 hodiny s 500 ml 2 % HCl pri teplote miestnosti, načo sa nerozpustný podiel sfiltoval. Pripravený roztok mal pH 3,1.

Roztok fytátu horečnatého

98,3 % fytát horečnatý sa rozpustil v 0,4 % HCl na roztok o obsahu 2,92 mg fytátu horečnatého v 1 ml roztoku. Pripravený roztok mal pH 4,1.

Roztok Ca(OH)_2 sa pripravil z čistého Ca(OH)_2 a obsahoval 0,15 % Ca(OH)_2 pre zrážanie fytátu vápenatého a 0,147 % pre zrážanie fytátu horečnatého.

Na titráciu kyseliny fytínovej sa použil roztok FeCl_3 , ktorý v 1 ml obsahoval 0,135 mg Fe, čo odpovedá 0,565 mg fytátu vápenatého a 0,507 mg fytátu horečnatého. Ako indikátor slúžil 20 % roztok rodanidu amónneho.

pH sa meralo potenciometricky. Použil sa pH-meter Ionoskop a antimónová elektróda.

Konštantná teplota sa udržiavala pomocou ultratermostatu Höppler. Do termostatu sa vložili kadičky s pripravenou reakčnou zmesou, ktoré sa ponechali pri príslušnej teplote určitú dobu za stáleho miešania. Po uplynutí stanovenej doby sa z každej kadičky odobrala vzorka a titračne sa stanovila kyselina fytínová.

Reakčná zmes sa pripravila tak, aby jej objem bol 120 ml. Do 250 ml kadičiek sa odmeralo po 20 ml fytátu (vápenatého alebo horečnatého), k týmto vzorkám sa pridalo 20, 40, 60, 80 a 100 ml roztoku Ca(OH)_2 a vzorky sa odmeraným množstvom destilovanej vody doplnili na objem 120 ml. Pri reakciách, ktoré sa sledovali pri vyššej teplote (50 až 90 °C), odmerané množstvá jednotlivých kvapalín sa vopred zahriali na teplotu, pri ktorej mala prebiehať reakcia, a len potom sa zmiešali.

Priebeh reakcií fytátov s Ca(OH)_2 sa sledoval pri teplotách 20, 50, 70 a 90 °C. Prvá vzorka sa v každom prípade odobrala ihneď po premiešaní reakčnej zmesi. Ďalšie vzorky sa odobrali rôzne podľa použitej teploty. Pri teplotách 20 a 50 °C sa zvolila doba reakcie 30, 60, 120 a 180 minút, pri teplotách 70 a 90 °C doba 20, 40 a 60 minút. Po uplynutí

tejto doby sa zo zmesi odobralo 10 ml vzorky. Odobrané vzorky sa po ochladení prefiltrovali cez suchý filter, z číreho roztoku sa pipetovalo 5 ml, zriedilo sa destilovanou vodou na 50 ml, pridal sa 1 ml 10 % HCl, 1 ml 20 % rodanidu amónneho a pripravený roztok sa titroval chloridom železitým na vopred určené sfarbenie. Z množstva ml roztoku FeCl_3 spotrebovaného na titráciu sa vypočítal obsah nezreagovaného fytátu v roztoku.

V každej kadičke sa zmeralo pH, pri ktorom reakcia prebieha. Pri uskutočňovaní reakcie pri teplote 20 °C zmeralo sa pH na začiatku i na konci reakcie. Ani v jednom prípade však počas reakcie nedošlo ku zmene pH roztoku. Ak sa reakcia uskutočňovala pri teplotách 50, 70 a 90 °C, pH sa meralo po skončení reakcie a ochladení reakčnej zmesi na 20 °C.

Merania sa vykonali pre fytát vápenatý a fytát horečnatý podľa postupu uvedeného pre prácu pri 20 °C.

Do 20 ml koncentrovaného roztoku fytátu vápenatého v 250 ml kadičke sa pridalo 20 ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 80 ml destilovanej vody. Po premiešaní roztoku a zmeraní pH sa z roztoku pipetovala 10 ml vzorka, v ktorej sa titračne zistil obsah fytátu vápenatého. Kadička s reakčnou zmesou sa v uzavretej vyteperovanej nádobe ponechala za stáleho miešania 3 hodiny. Po 30, 60, 120 a 180 minútach sa z roztoku odoberali vzorky, v ktorých sa stanovil obsah fytátu v roztoku. Po skončení zahrievania sa v roztoku znovu zmeralo pH.

V ďalších pokusoch pri 20 °C sa menilo len množstvo pridaného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ostatný postup ostal zachovaný.

Výsledky získané pri tomto meraní uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1
Vzťah medzi množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a množstvom FeCl_3
potrebným na nevyzrážaný fytát vápenatý pri 20 °C

Počet pridaných ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$	pH roztoku	Spotreba ml FeCl_3 na titráciu 5 ml roztoku				
		okamžite	po 30 min.	po 60 min.	po 120 min.	po 180 min.
20	3,5	5,7	4,8	4	4	4
40	3,9	3,8	3	2,5	2,2	2,2
60	4,3	3	2,1	1	1	1
80	5	2,7	1,3	0,4	0,4	0,4
100	5,6	2,6	0,5	0,1	0	0

Rovnaký postup sa zachoval aj pri 50 °C a výsledky týchto meraní sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 2
Vzťah medzi množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a množstvom FeCl_3
potrebným na nevyzrážaný fytát vápenatý pri 50 °C

Počet pridaných ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$	pH roztoku	Spotreba ml FeCl_3 na titráciu 5 ml roztoku				
		okamžite	po 30 min.	po 60 min.	po 120 min.	po 180 min.
20	3,5	5,3	4,1	4	4	4
40	4,1	3	2,3	2,3	2,3	2,3
60	4,4	1,5	1	1	1	1
80	4,9	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4
100	5,5	0,1	0	0	0	0

Pri teplotách 70 a 90 °C pomer reagujúcich látok sa zachoval. Pre presnejšie zistenie priebehu reakcie sa však zvolili kratšie časové intervaly a reakcia sa sledovala len 60 minút. Výsledky pri týchto teplotách podáva tab. 3 (pre 70 °C) a tab. 4 (pre 90 °C).

Tabuľka 3

Vzťah medzi množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a množstvom FeCl_3 spotrebovaným na nevyzrážaný fytát vápenatý pri 70 °C

Počet pridaných ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$	pH roztoku	Spotreba ml FeCl_3 na titráciu 5 ml roztoku			
		okamžite	po 20 min.	po 40 min.	po 60 min.
20	3,5	3	4,5	4	4
40	4,1	2,8	2,5	2,4	2,4
60	4,5	1,4	1,1	1	1
80	5	0,5	0,4	0,4	0,4
100	5,6	0	0	0	0

Tabuľka 4

Vzťah medzi množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a množstvom FeCl_3 spotrebovaným na nevyzrážaný fytát vápenatý pri 90 °C

Počet pridaných ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$	pH roztoku	Spotreba ml FeCl_3 na titráciu 5 ml roztoku			
		okamžite	po 20 min.	po 40 min.	po 60 min.
20	3,5	4,1	4	4	4
40	4	2,3	2,2	2,3	2,3
60	4,5	1	1	1	1
80	5,1	0,4	0,4	0,4	0,4
100	5,5	0	0	0	0

Obdobným pracovným postupom sa získali výsledky pri reakcii fytátu horečnatého s $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pre túto reakciu som zvolil rovnaké objemy, teploty a dobu reakcie ako pri fytáte vápenatom.

Pri teplotách 20 a 50 °C sa reakcia sledovala počas 3 hodín. Výsledky sú uvedené v tab. 5 (pri 20 °C) a v tab. 6 (pri 50 °C).

Tabuľka 5

Vzťah medzi množstvom roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a množstvom FeCl_3 spotrebovaným na titráciu fytátu v roztoku pri 20 °C

Č.	Počet ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pridaných do 20 ml fytátu	pH roztoku	Spotreba ml roztoku FeCl_3 na 5 ml roztoku				
			okamžite	po 30 min.	po 60 min.	po 120 min.	po 180 min.
1	20	4,8	4,6	4,4	4	3,6	3,3
2	40	6,1	4,1	3,8	3,3	3	2,6
3	60	7,1	3	2,7	2,3	2,1	1,8
4	80	8,2	0,5	0,15	0,1	0,1	—
5	100	9,1	0,15	—	—	—	—

Tabuľka 6

Vzťah medzi množstvom roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a množstvom FeCl_3 spotrebovaným na titráciu fytátu v roztoku pri 50 °C

Č.	Počet ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pridaných do 20 ml fytátu	pH roztoku	Spotreba ml roztoku FeCl_3 na 5 ml roztoku				
			okamžite	po 30 min.	po 60 min.	po 120 min.	po 180 min.
1	20	4,8	4,2	3,7	3,3	2,5	1,9
2	40	6,0	3,5	3,1	2,5	1,8	1,1
3	60	7,3	1,9	1,3	0,9	0,1	—
4	80	8,1	0,1	—	—	—	—
5	100	9,2	—	—	—	—	—

Aj v tomto prípade pri uskutočňovaní reakcie pri 70 a 90 °C sa vzorky odoberali každých 20 minút a reakcia sa sledovala 1 hodinu. Získané výsledky sú v tab. 7 (pri 70 °C) a v tab. 8 (pri 90 °C).

Tabuľka 7

Vzťah medzi množstvom roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a množstvom FeCl_3 spotrebovaným na titráciu fytátu v roztoku pri 70 °C

Č.	Počet ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pridaných do 20 ml fytátu	pH roztoku	Spotreba ml roztoku FeCl_3 na 5 ml roztoku			
			okamžite	po 20 min.	po 40 min.	po 60 min.
1	20	4,9	2,3	1,1	0,6	0,6
2	40	6,0	1,4	0,3	—	—
3	60	7,2	0,6	0,1	—	—
4	80	0,3	0,2	—	—	—
5	100	9,2	—	—	—	—

Tabuľka 8

Vzťah medzi množstvom roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a množstvom FeCl_3 spotrebovaným na titráciu fytátu v roztoku pri 90 °C

Č.	Počet ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pridaných do 20 ml fytátu	pH roztoku	Spotreba ml roztoku FeCl_3 na 5 ml roztoku			
			okamžite	po 20 min.	po 40 min.	po 60 min.
1	20	4,7	0,8	0,6	0,6	0,6
2	40	6,2	0,1	—	—	—
3	60	7,2	—	—	—	—
4	80	8,1	—	—	—	—
5	100	9,4	—	—	—	—

Zrazenina, ktorá vznikla po pridaní 20 ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do roztoku fytátu horečnatého, po skončení reakcie sa sfiltravala, premyla destilovanou vodou a vysušila pri 120 °C do konštantnej váhy.

Rovnako sa vykonala izolácia zrazeniny zo vzoriek, pri ktorých nastalo úplné vyzrážanie fytátu z reakčnej zmesi. Vo všetkých vzorkách sa stanovil obsah Ca. Výsledky uvádzame v tab. 9.

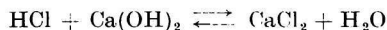
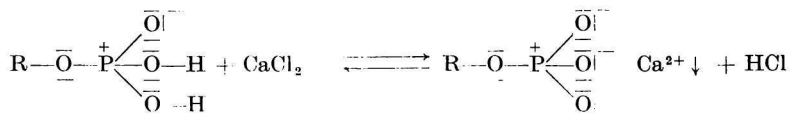
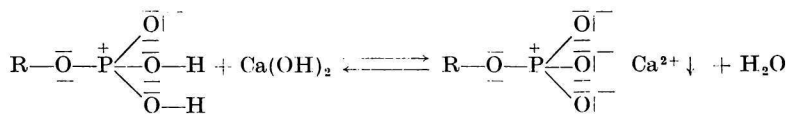
Tabuľka 9
Obsah Ca v jednotlivých zrazeninách

Vzorka	Obsah Ca na sušinu v %
5—1	23,16
6—1	21,74
7—1	21,59
8—1	22,63
5—4	3,74
6—4	12,29
7—2	20,03
8—2	23,67

Diskusia

Dosiahnuté výsledky a pozorovania potvrdzujú predpoklad, že pri rozpúšťaní solí kyseliny fytínovej v minerálnej kyseline dochádza k chemickej reakcii v jednej časti týchto solí. Zvyšok fytátu sa v získanej reakčnej zmesi rozpustí. Časť fytátu prejde reakciou na kyslú soľ, časť ostáva bez zmeny ako normálna soľ. Výsledky uvedené v tejto práci sa získali zrážaním koncentrovaného roztoku fytátu vápenatého v 2 % HCl.

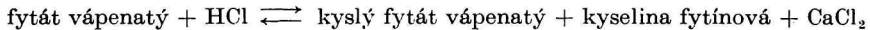
Pri zrážaní fytátu vápenatého rozpusteného v minerálnej kyseline sa tieto dva fytáty (kyslý a normálny) chovajú rozdielne. Normálny fytát vápenatý rozpustený v roztoku zriedenej minerálnej kyseliny a v kyslom fytáte vápenatom sa vylučuje ako tuhá látka z roztoku zmenou pH. Vyzrážanie kyslého fytátu vápenatého z roztoku je podmienené týmito reakciami:



(R je inozitolpentafosforečnanová skupina.)

Kyslý fytát vápenatý sa z roztoku vylučuje rýchlosťou odpovedajúcou rýchlosti neutralizačných reakcií, ktoré sa odohrávajú v reakčnej zmesi. Tieto reakcie silne závisia od reakčnej teploty.

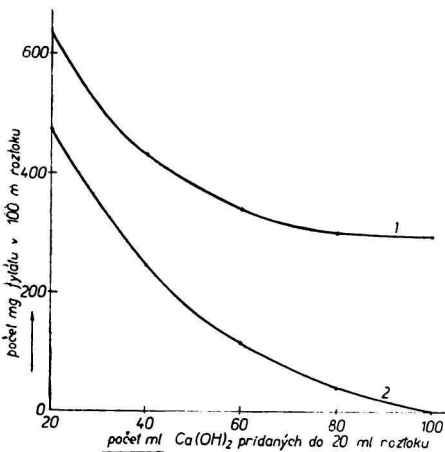
V reakčnej zmesi, v ktorej sa rozpustil fytát vápenatý, vytvára sa pri rozpúšťaní rovnovážna sústava:



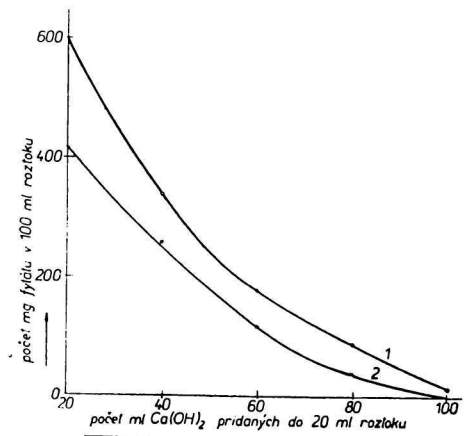
Vznik tejto rovnováhy pri rozpúšťaní potvrdzuje závislosť vzniku fytátu o rôznej kyslosti od množstva minerálnej kyseliny pridanej do reakčnej zmesi. S. Posternak [4] experimentálne zistil, že je možné pripraviť tým kyslejší fytát, čím viacej minerálnej kyseliny sa použije na rozpúšťanie normálneho fytátu. Výsledky získané zrážaním roztoku fytátu ukazujú, že roztok fytátov je zmesou všetkých fytátov od normálneho fytátu po kyselinu fytínovú. Zvyšovanie množstva minerálnej kyseliny posúva reakciu doprava, t. j. vzniká viac kyslých fytátov a fytínovej kyseliny.

Porušenie tejto rovnováhy vyvrážaním normálneho fytátu vápenatého z roztoku, prípadne neutralizáciou minerálnej kyseliny vedie k postupnému prechodu kyseliny fytínovej a kyslého fytátu na normálny fytát, až nastane úplné vyvrážanie všetkých fytínových solí z roztoku.

Zrážanie pri nízkej teplote, pri ktorej reakčná rýchlosť prechodu kyslého fytátu vápenatého na normálny len málo môže ovplyvniť vylúčenie fytátu vápenatého rozpusteného v reakčnej zmesi, dáva obraz o rozpustnosti fytátu vápenatého v reakčnej zmesi. Dôkazom toho je grafické znázornenie závislosti množstva fytátu vápenatého v roztoku od objemu roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pridaného pri 20 °C do roztoku (obr. 1).



Obr. 1. Závislosť medzi množstvom fytátu vápenatého v roztoku a množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri 20 °C okamžite a po 3 hodinách.



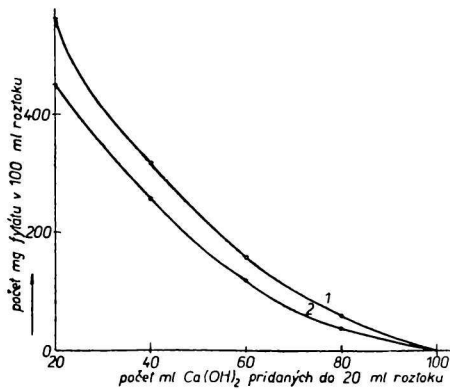
Obr. 2. Závislosť medzi množstvom fytátu vápenatého v roztoku a množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri 50 °C okamžite a po 3 hodinách.

Z údajov v tab. 1 vidieť, že úplné vyvrážanie fytátu prebehne za viac než jednu hodinu, čiže dve minúty potrebné na odobratie vzorky, na filtráciu

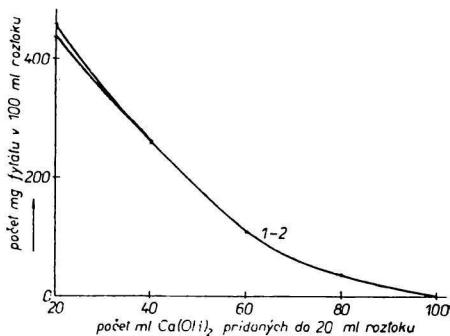
a titráciu predstavujú chybu najviac 3,3 %, ktorá je pod hranicou chýb použitej metódy.

Priebeh úbytku fytátu vápenatého z roztoku udávajú hodnoty získané zo vzoriek odobraných okamžite a zo vzoriek odobraných po 3 hodinách. Krivka 1 znázorňuje množstvo fytátu v roztoku na začiatku neutralizačnej reakcie a krivka 2 na konci tejto reakcie. Krivka 1 prudko klesá až po pridaní 60 ml $\text{Ca}(\text{OH})_2$, potom pomaly klesá a po pridaní 80 ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dosahuje hodnoty blížiac sa určitému medznému obsahu fytátu vápenatého, ktorý udáva hranicu rozpustnosti fytátu vápenatého v roztoku. Krivka 1 je zároveň krivkou rozpustnosti kyslého fytátu vápenatého pri určitom pH roztoku. Krivka 2 rovnomerne klesá a pri 100 ml pridanej vápennej vody dosahuje nulu, čo je dôkazom úplného vyvrážania fytátu vápenatého z roztoku.

Rovnaký priebeh ako krivka 2 na obr. 1 majú aj krivky na konci reakcie pri 50 °C (obr. 2), 70 °C (obr. 3) a 90 °C (obr. 4), čo potvrdzuje, že pri 20 °C



Obr. 3. Závislosť medzi množstvom fytátu vápenatého v roztoku a množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri 70 °C okamžite a po 1 hodine.



Obr. 4. Závislosť medzi množstvom fytátu vápenatého v roztoku a množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri 90 °C okamžite a po 1 hodine.

sa po troch hodinách obnoví rovnovážny stav v roztoku fytátu vápenatého a za tú istú dobu je po pridaní dostatočného množstva $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vyvrážanie fytátu vápenatého úplné.

Pridaním 60 ml roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa dosiahlo pH 4,3. Podľa údajov E. Hoff-Jørgensena [3] je fytát vápenatý rozpustný len v oblasti nižšej, ako je uvedená hodnota. Meranie pH pri zrážaní roztoku fytátu vápenatého ukazuje, že aj pri hodnotách nad pH 4,3 je rozpustný normálny i kyslý fytát vápenatý. Pri pH 5 sa rozpustnosť normálneho fytátu vápenatého končí (krivka sa vyrovnáva), v roztoku však ostáva kyslý fytát vápenatý, ktorý sa nevytlúči ani pri pH 5,5. Rozpúšťanie pri vyšších hodnotách pH sa nemeralo. Je však známe, že kyslý fytát vápenatý je rozpustný vo vode. Uvedené pH 5,5 udáva

úplnú nerozpustnosť normálneho fytátu vápenatého a kyslý fytát vápenatý sa z roztoku vyzráža len po prevedení na normálnu soľ.

Z celkového množstva 64,8 mg fytátu vápenatého v 100 ml roztoku 2 % HCl pri 20 °C prešlo 29,4 mg na kyslý fytát vápenatý a 35,4 mg fytátu vápenatého sa rozpustilo vo vzniknutom roztoku. Dosiahnuté výsledky odpovedajú poznatkom, ktoré som získal pri príprave kyslých fytátov vápenatých [6], keď sa podarilo previesť jednou operáciou ca 40 % normálneho fytátu na kyslý fytát, rozpustný vo vode.

Grafické znázornenie obsahu fytátu vápenatého v roztoku v závislosti od množstva pridaného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pri 50, 70 a 90 °C (obr. 2, 3, 4) ukazuje, že krivky začiatku a konca reakcie sa stále približujú. Pri teplote 90 °C sa získali údaje pre zostrojenie len jednej úplnej krivky, pretože reakčná rýchlosť je taká veľká, že čas potrebný na úplný priebeh reakcie je kratší ako čas potrebný na odobratie vzorky zo skúmanej zmesi. Predpokladané presnejšie zistenie vplyvu teploty na rovnováhu medzi normálnym fytátom, kyslým fytátom a minerálnou kyselinou v reakčnej zmesi sa touto metódou nepodarilo uskutočniť.

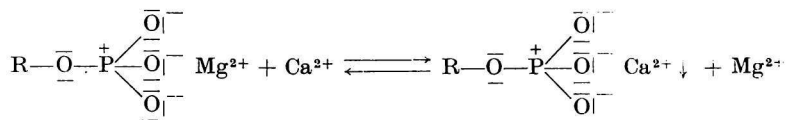
Na druhej strane zistený čas, potrebný na úplné prevedenie kyslého fytátu vápenatého na normálny, dáva dostatočné podklady pre praktické riešenie zrážania fytátov z prírodných materiálov. Pri teplote 20 °C je reakčná doba vyše jednej hodiny (tab. 1), pri 50 °C je nad 30 minút (tab. 2), pri 70 °C je nad 20 minút a pri 90 °C je reakcia takmer okamžitá (tab. 3 a 4).

Pri rozpúšťaní fytátu horečnatého, podobne ako pri rozpúšťaní fytátu vápenatého, časť fytátu prechádza do roztoku po prechode na kyslú soľ. Vzhľadom na množstvo minerálnej kyseliny, potrebné na rozpúšťanie tohto fytátu, bude množstvo kyslého fytátu horečnatého nepomerne menšie než pri fytáte vápenatom.

Fytát horečnatý je nerozpustný len pri $\text{pH} > 8$, zmesové fytáty horečnatovápénaté pri $\text{pH} 5,5\text{--}8$. Pridaním roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do roztoku fytátu horečnatého zmení sa kyslý fytát horečnatý na fytát horečnatovápénatý až fytát vápenatý a pri zodpovedajúcom pH sa z roztoku vylúči. Analytickým sledovaním vyzrážaného fytátu sa potvrdilo, že po $\text{pH} 5,5$ sa vylučuje fytát vápenatý, nad $\text{pH} 5,5$ po $\text{pH} 7,5$ fytát horečnatovápénatý a nad $\text{pH} 7,5$ fytát horečnatý. Táto reakcia však v zmesi nie je jedinou, pretože aj pod $\text{pH} 5,5$ zrážanie fytátu vápenatého prebieha pozvoľna ďalej až po dosiahnutie stupňa zodpovedajúceho spotrebovaniu prevažného množstva $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

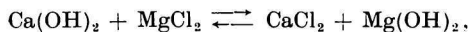
Pôsobením iónov Ca^{2+} dochádza k výmene iónov Mg^{2+} a fytát horečnatý prejde na fytát vápenatý, nerozpustný pri $\text{pH} 5,5$. Táto reakcia medzi fytátom horečnatým a alkalickým hydroxydom je vratná a rýchlosť ustalovania rovnováhy bude závisieť od teploty. Pretože jedna zložka — fytát vápenatý — je nerozpustná pri $\text{pH} 5\text{--}5,5$, bude sa z roztoku vylučovať a reakcia bude prebie-

hať jedným smerom až do úplného zreagovania fyttátu horečnatého podľa rovnice



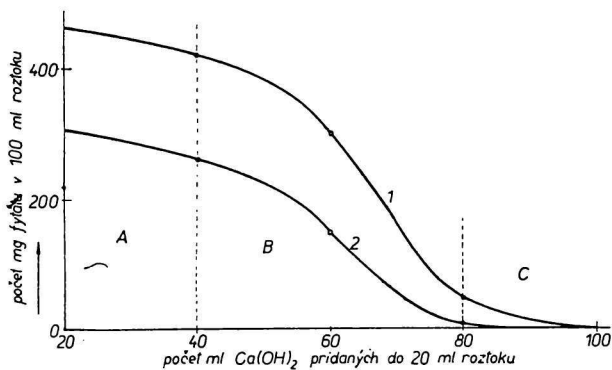
(R je inozitolpentafosforečnanová skupina.)

Reakcia

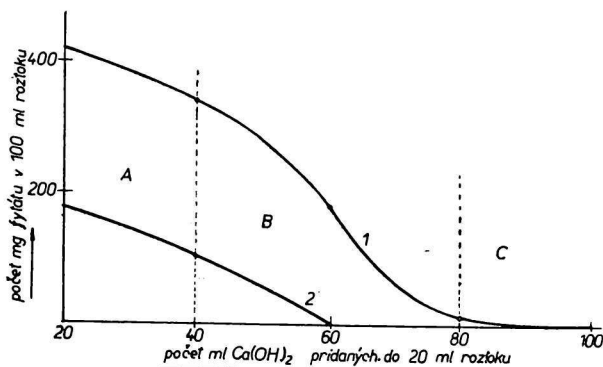


ktorá prebieha v zmesi a má za následok prevedenie časti kyslého fyttátu horečnatého na normálny fyttát horečnatý, pre malé množstvo horečnatej soli minerálnej kyseliny v roztoku je zanedbateľná.

Z rozboru kriviek na obr. 5, 6 a 7 po prihliadnutí na pH roztoku (pozri tab. 5 až 8) vidieť, že krivka po pH 5,5—6 udáva nielen zrážanie fyttátu horečnatého

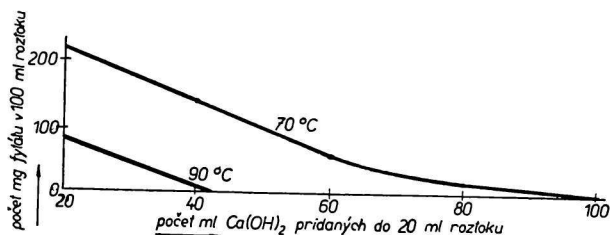


Obr. 5. Vzťah medzi množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a obsahom fyttátu horečnatého v roztoku pri 20 °C na začiatku reakcie a po 3 hodinách.



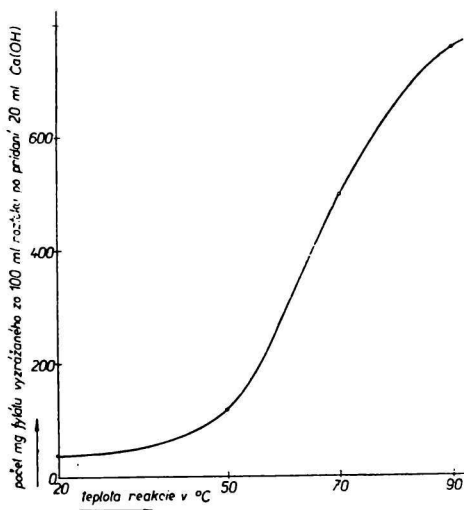
Obr. 6. Vzťah medzi množstvom pridaného $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a obsahom fyttátu horečnatého v roztoku pri 50 °C na začiatku reakcie a po 3 hodinách.

ho, ale aj vznik fytátu vápenatého (oblasť A). Prudkejší pokles obsahu fytátu horečnatého (obr. 5, 6) nastáva pri pH 6, keď sa vylučuje zmesový fytát

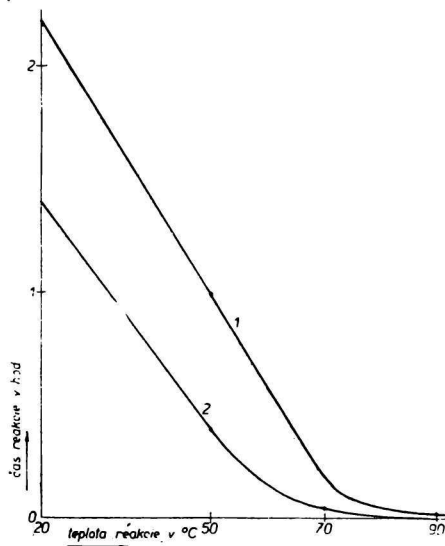


Obr. 7. Vztah medzi množstvom pridaného Ca(OH)_2 a obsahom fytátu horečnatého v roztoku pri 70 a 90 °C na začiatku reakcie.

horečnato-vápenatý ako hlavný produkt. Pri pH vyššom než 8 sa vyzráža zvyšok fytátu horečnatého (oblasť C). Tento prechod nepozorovať na obr. 7, kde pre pomerne vysokú reakčnú rýchlosť pri 70 a 90 °C vyzrážanie fytátu z roztoku je pravidelné a úmerné rýchlosti reakcie znázornenej na obr. 8.



Obr. 8. Závislosť medzi množstvom fytátu vyzrážaného z roztoku a teplotou reakcie. Zrážanie prebehlo za prvých 5 minút reakcie.



Obr. 9. Závislosť medzi časom potrebným na úplné vyzrážanie fytátu a teplotou reakcie.

Vplyv teploty na reakčnú rýchlosť potvrdzuje aj zloženie vylúčeného fytátu. Čím vyššia je teplota reakcie, tým väčší je obsah fytátu vápenatého v zrazení, pretože tým rýchlejšie dochádza k premene fytátu horečnatého na fytát vápenatý. Porovnávaním vzoriek, ktoré vznikli úplným vyzrážaním fytátu

z roztoku (tab. 9), vidieť, že pri 20 a 50 °C zráža sa fytát horečnatý s menším množstvom fytátu vápenatého (14—40 %) a pH, pri ktorom zrážanie prebieha, je nad 8. Pri teplotách 70 a 90 °C vzniká fytát vápenatý s 10—20 % fytátu horečnatého a pH pri úplnom vyzrážaní je nad 5.

Pri zrážaní do pH 5 vznikajúca zrazenina je fytát vápenatý.

Z predpokladu, že priebeh reakcie v závislosti od času pri danej teplote bude rovnomerný, možno zistiť čas, za ktorý úplne prebehne reakcia. Zobrazenie závislosti tohto času od reakčnej teploty je na obr. 9, kde krivka 1 platí pre pH 5 a krivka 2 pre pH 6.

Z merania vyplýva, že pri 70 °C a pH 6 dochádza pôsobením Ca(OH)_2 k úplnému vyzrážaniu fytátu horečnatého z roztoku.

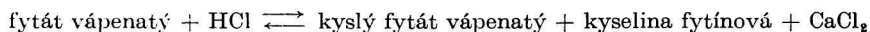
Vzťahy odvodené pre fytát horečnatý platia tým skôr pre fytát horečnatovápennatý, ktorý sa takisto kvantitatívne vylúči pri uvádzaných reakčných podmienkach.

Zistené výsledky zároveň potvrdzujú, že zrážaním pri nízkych teplotách s ľubovoľnou zásadou vzniká pôvodný fytát, málo znečistený použitým hydroxydom.

Súhrn

Pre zistenie podmienok úplného vyzrážania fytátu z prírodného materiálu hydroxydom vápenatým vykonalo sa zrážanie roztoku fytátu vápenatého v HCl. Na zrážanie sa použil roztok Ca(OH)_2 . Sledoval sa priebeh zrážania v závislosti od času a od teploty.

Ukázalo sa, že pri rozpúšťaní fytátu vápenatého v HCl dochádza k reakcii medzi fytátom vápenatým a kyselinou, pričom vzniká rovnovážna sústava:



Do akého stupňa prebehne reakcia, závisí od množstva použitej kyseliny.

Pri zrážaní fytátu do pH 5,5 dochádza k úplnému vylúčeniu iba normálneho fytátu vápenatého, kým kyslý fytát vápenatý ostáva v roztoku. Jeho vyzrážanie je podmienené prechodom na normálny fytát. Rýchlosť tejto reakcie pri 20 °C umožnila zistiť množstvo normálneho a kyslého fytátu vápenatého v roztoku minerálnej kyseliny. Z celkového množstva 64,8 mg fytátu vápenatého v 100 ml 2 % HCl pri 20 °C prešlo 29,4 mg na kyslý fytát vápenatý a 35,4 mg fytátu sa rozpustilo bez zmeny.

Sledovaním závislosti rýchlosti tejto reakcie od času zistilo sa pri 20 °C úplné vyzrážanie fytátu vápenatého za 1 hodinu, pri 50 °C za viac ako 30 minút, pri 70 °C nad 20 minút a pri 90 °C do 5 minút.

Pri zrážaní fytátu horečnatého roztokom Ca(OH)_2 sa sledovala závislosť medzi teplotou reakcie a zložením produktu, pričom sa zistilo, že pri 20 °C a pH 8,2 vzniká fytát horečnatý so 14 % fytátu vápenatého, pri 50 °C fytát horečnatý so 40 % fytátu vápenatého (pH 8,1), pri 70 °C fytát vápenatý

s 20 % fytátu horečnatého (pH 6) a pri 90 °C fytát vápenatý s 10 % fytátu horečnatého (pH 6,2).

Sledovaním zrážania v závislosti od množstva použitého $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sa pri 20 a 50 °C zistili oblasti zrážania jednotlivých fytátov.

Sledovaním úplného vyzrážania fytátu vápenatého pri určitej teplote sa zistilo, že pri teplote 70 °C a pH 6 sa za 30 minút fytát horečnatý úplne vyzráža z roztoku.

ОСАЖДЕНИЕ СОЛЕЙ ФИТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОМОЩИ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

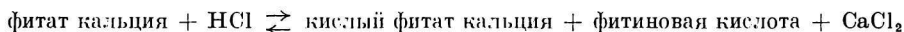
ЯРОСЛАВ КОВАЧ

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Для определения условий полного осаждения фитата из натурального материала при помощи $\text{Ca}(\text{OH})_2$ было проведено осаждение раствора фитата кальция в среде HCl . Для осаждения был применен раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при чем был следован ход осаждения в зависимости на времени и температуре.

Ход осаждения указал, что при растворении фитата кальция в HCl проходит реакция между фитатом кальция и кислотой и получается система равновесия:



До какой степени проходит эта реакция это зависит на количестве применяемой кислоты.

При осаждении фитата в среде до pH 5,5 вполне осаждается только нормальный фитат кальция, тогда как кислый фитат кальция остается в растворе. Его осаждение обусловлено переходом в нормальный фитат. Скорость этой реакции при 20° позволила определить количество нормального и кислого фитата кальция в растворе минеральной кислоты. Из общего количества 64,8 мг. фитата кальция в 100 мл. 2% HCl при 20° перешло 29,4 мг. в кислый фитат кальция а 35,4 мг. растворилось без изменений.

Следованием зависимости скорости этой реакции на времени при 20° было обнаружено полное осаждение фитата кальция после 1 часа, при 50° больше чем за 30 минут, при 70° над 20 минут и при 90° до 5 минут.

При осаждении фитата магния раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ была следована зависимость между температурой реакции и составом продукта при чем было обнаружено, что при 20° и pH 8,2 получается фитат магния с 14% фитата кальция, при 50° фитат магния с 40% фитата кальция (pH 8,1), при 70° фитат кальция с 20% фитата магния (pH 6) и при 90° фитат кальция с 10% фитата магния (pH 6,2).

Исследованием условий осаждения в зависимости на количестве применяемого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 20° и при 50° были найдены области осаждения отдельных фитатов.

Исследованием полного осаждения фитата кальция при определенной температуре было найдено, что при температуре 70° и pH 6 в течении 30 минут фитат магния полностью осаждается из раствора.

Поступило в редакцию 23. 3. 1960 г.

FÄLLUNG VON SALZEN DER PHYTINSÄURE MIT $\text{Ca}(\text{OH})_2$

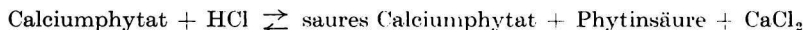
JAROSLAV KOVÁČ

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Zwecks Feststellung der Bedingungen einer völligen Ausfällung des Phytats aus dem natürlichen Material mittels $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde die Fällung einer Lösung von Calciumphytat in HCl vorgenommen. Zur Fällung wurde eine Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verwendet und dabei wurde der Verlauf dieser Fällung in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur untersucht.

Bei dieser Fällung zeigte es sich, dass es beim Auflösen des Calciumphytats in HCl zu einer Reaktion zwischen dem Calciumphytat und der Säure kommt und dass ein Gleichgewichtssystem entsteht:



Bis zu welchem Grade diese Reaktion verläuft, ist von der Menge der verwendeten Säure abhängig.

Bei der Fällung des Phytats bis zum pH 5,5 kommt es zur völligen Ausfällung nur des normalen Calciumphytats, während das saure Calciumphytat in Lösung verbleibt. Dessen Ausfällung wird durch den Übergang in das normale Phytat bedingt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 20 °C ermöglichte es, die Menge des normalen und sauren Calciumphytats in der Lösung der Mineralsäure festzustellen. Bei einer Gesamtmenge von 64,8 mg Calciumphytat in 100 ml 2 %iger HCl bei 20 °C gingen 29,4 mg in das saure Calciumphytat über und 35,4 mg Phytat wurden ohne Änderungen gelöst.

Durch Untersuchung der Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion von der Zeit wurde bei 20 °C eine völlige Ausfällung des Calciumphytats während 1 Stunde, bei 50 °C während mehr als 30 Minuten, bei 70 °C während über 20 Minuten, und bei 90 °C während bis zu 5 Minuten festgestellt.

Bei der Fällung von Magnesiumphytat mit einer Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde die Abhängigkeit zwischen der Reaktionstemperatur und der Zusammensetzung des Produktes untersucht und festgestellt, dass bei 20 °C und pH 8,2 ein Magnesiumphytat mit einem Gehalt von 14 % Calciumphytat, bei 50 °C ein Magnesiumphytat mit 40 % Calciumphytat (pH 8,1), bei 70 °C ein Calciumphytat mit 20 % Magnesiumphytat (pH 6), und bei 90 °C ein Calciumphytat mit 10 % Magnesiumphytat (pH 6,2) entsteht.

Durch Untersuchung der Fällung in Abhängigkeit von der Menge des verwendeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurden bei 20 °C und 50 °C Gebiete der Fällung für einzelnen Phytate festgestellt.

Durch die Untersuchung der völligen Ausfällung von Calciumphytat bei einer bestimmten Temperatur wurde festgestellt, dass bei einer Temperatur von 70 °C und pH 6 das Magnesiumphytat innerhalb 30 Minuten aus der Lösung völlig ausgefällt wird.

In die Redaktion eingelangt den 23. 3. 1960

LITERATÚRA

1. *A Bibliography of Phytin and Inozitol a Contribution of the A. E. Staley MFG Company* — Decatur Illinois 1956.
2. Jackman R. A., Black C. A., *Soil Sci.* 72, 179—186

(1951). — 3. Hoff-Jørgensen E., Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math.-fys. Medd. 21, 27 (1944); C. A. 40, 4809 (1946). — 4. Posternak S., Nemecký patent 164298 (1905). — 5. Nemecký patent 411956 (1924). — 6. Kováč J., *Príprava a využitie solí kyseliny fytínovej*. Záverečná zpráva SVŠT, Bratislava 1959. — 7. Heubner R., Stadler K., Biochem. Z. 64, 422—424 (1914).

Do redakcie došlo 23. 3. 1960

Adresa autora:

Inž. Jaroslav Kováč, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.