

## PRÍPRAVA ČISTÉHO FYTÁTU VÁPENATÉHO

JAROSLAV KOVÁČ

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Pri vyzrážaní kyseliny fytínovej v podobe fytátu vápenatého z kukuričného výluhu ako jedna zo sprievodných látok sa vylúči vápenatá soľ kyseliny fosforečnej, pretože chemické vlastnosti kyseliny fytínovej a kyseliny fosforečnej sú veľmi podobné. Kyselina fosforečná patrí preto medzi veľmi ťažko odstrániteľné znečistenia kyseliny fytínovej.

Na základe získaných poznatkov [1] v zrazenine fytátu vápenatého je 20—40 % fosforečnanu vápenatého. Pri rozpúšťaní zrazeniny fytátu vápenatého v minerálnej kyseline prechádza do roztoku spolu s fytátom aj fosforečnan vápenatý a pôsobením alkalických hydroxydov a hydroxydov alkalických zemín sa obidve soli znova spolu vylúčia. Úplné odstránenie kyseliny fosforečnej z takéhoto roztoku sa podarilo len zrážaním chloridom železitým v kyslom roztoku, keď fytát je nerozpustný a fosforečnan rozpustný v roztoku [2].

Pri neúplnom zrážaní fytátu roztokom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  podľa predchádzajúceho zistenia [3] vznikajú fytáty vápenaté o vysokej čistote. Toto pozorovanie umožňuje predpokladať, že fytáty a fosforečnany sa rovnako nezrážajú pri každom pH, ale že množstvo vylúčeného fosforečnanu bude závisieť od množstva pridaného  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Preto sa zrážal fytátový roztok pripravený bežným čistením, ktorý obsahoval P fytátový/P fosforečnanový približne v pomere 5 : 1.

Zrážalo sa vápennou vodou, pričom sa zisťovalo množstvo vzniknutej zrazeniny a úbytok kyseliny fytínovej z roztoku. Úbytok fytátu vápenatého sa sledoval titračne [4]. V každej piatej vzorke v zrazenine sa stanovil celkový fosfor vo vzniknutej fytátovej zrazenine metódou, ktorá umožňuje stanoviť fytátový a fosfátový fosfor bez predchádzajúcej mineralizácie [5].

### Experimentálna časť

Tuhý fytát vápenatý, pripravený zrážaním solí kyseliny fytínovej z kukuričného výluhu hydroxydom vápenatým, rozpustil sa v 2 %-nej HCl. Tento fytát sa pred použitím čistil zahriatím na 90 °C s 0,2 % NaOH a po odfiltrovaní roztoku sa zrazenina premyvala destilovanou vodou dotiaľ, kým odchádzajúca premyvací voda nebola bezfarebná. Pripravený fytátový roztok obsahoval 4,56 g fytátu vápenatého a 0,86 g fosforečnanu vápenatého v 100 ml.

Obsah kyseliny fytínovej sa stanovil titráciou jej roztoku v minerálnej kyseline roztokom  $\text{FeCl}_3$  o obsahu 0,0135 g Fe v 1 ml na rodanid amónny.

Celkový fosfor sa stanovil v čistej zrážanej a premytej zrazenine. Zrazenina sa rozpustila v 2 %-nej HCl a pridalo sa potrebné množstvo octanu sodného na neutralizáciu minerálnej kyseliny. (Priame rozpúšťanie v kyseline octovej je veľmi zdĺhavé a treba použiť veľký nadbytok kyseliny.) V pripravenom roztoku sa fytáty a fosforečnany

vyzrážali pridaním nadbytku 1 M-CuSO<sub>4</sub>, vzniknutá zrazenina sa odfiltrovala a v časti filtrátu sa nadbytočné ióny Cu<sup>2+</sup> stanovili jodometricky.

pH roztoku sa meralo potenciometricky za použitia ionoskopu a antimónovej elektródy.

25 ml fytátu vápenatého v 2 %-nej HCl sa zahrialo na teplotu 80 °C a do zahriateho roztoku sa pridalo určité množstvo 0,149 %-ného roztoku Ca(OH)<sub>2</sub>. Po 30 minútovom zahrievaní na uvedenú teplotu sa roztok ochladil na 20 °C a pri tejto teplote sa zmeralo pH. Potom sa cez zvážený filter vylúčená zrazenina odfiltrovala. Filtrát s prvými podielmi premývacej vody sa zachytil do 250 ml odmernej banky a doplnil sa destilovanou vodou po značku.

Zrazenina sa po dôkladnom premytí destilovanou vodou (reakcia s AgNO<sub>3</sub> v odchádzajúcom filtráte bola negatívna) 4 hodiny sušila v sušiarňi do konštantnej váhy pri 130 °C. Každá piata vzorka po zvážení sa analyzovala na obsah celkového fosforu.

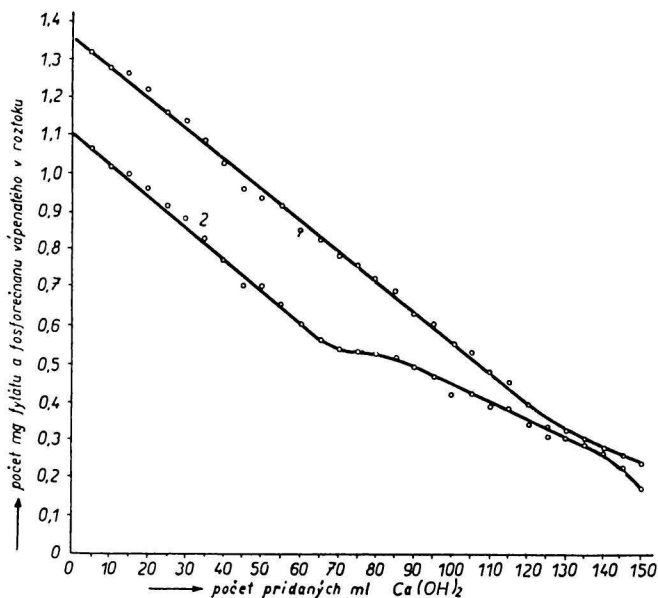
V 50 ml filtrátu sa titračne stanovil fytát vápenatý.

Tieto skúšky sa robili postupne po pridaní 5,10—150 ml 0,49 % roztoku Ca(OH)<sub>2</sub>. Získané výsledky sú uvedené v tab. 1. Spotreba FeCl<sub>3</sub> sa uvádza na celé množstvo fytátu vápenatého vo filtráte a zároveň sa uvádza i odpovedajúce množstvo fytátu.

Tabuľka 1

| Č. | Počet ml roztoku Ca(OH) <sub>2</sub> pridaných do 25 ml roztoku fytátu | Spotreba ml FeCl <sub>3</sub> na rozpustný fytát | Počet mg fytátu v 25 ml roztoku | Váha zrazeniny v mg (z) | Počet mg fytátu a fosforečnanu vápenatého v roztoku | Obsah fytátu vápenatého v % v zrazenine | Obsah fosforečnanu vápenatého v % v zrazenine | pH   |
|----|--|--|---------------------------------|-------------------------|---|---|---|------|
| 1  | 5  | 18,8   | 1062,2                          | 36                      | 1319  |   |   | 3,1  |
| 2  | 10   | 18   | 1017                            | 80,3                    | 1275  |   |   | 3,45 |
| 3  | 15   | 17,8   | 1005,7                          | 95,7                    | 1259  |   |   | 3,9  |
| 4  | 20   | 17   | 960,5                           | 129,1                   | 1226  |   |   | 4,0  |
| 5  | 25   | 16,2   | 915,3                           | 189,3                   | 1166  | 98,3                                    | 0,2   | 4,0  |
| 6  | 30   | 15,6   | 881,4                           | 217                     | 1138  |   |   | 4,1  |
| 7  | 35   | 14,8   | 836,2                           | 263                     | 1092  |   |   | 4,05 |
| 8  | 40   | 13,6   | 768,4                           | 329                     | 1026  |   |   | 4,3  |
| 9  | 45   | 12,4   | 700,6                           | 396                     | 959   |   |   | 4,45 |
| 10 | 50   | 12,4   | 700,6                           | 407                     | 948   | 98,9                                    | 0,1   | 4,5  |
| 11 | 55   | 11,6   | 655,4                           | 442                     | 913   |   |   | 4,5  |
| 12 | 60   | 10,6   | 598,9                           | 506                     | 849   |   |   | 4,6  |
| 13 | 65   | 10   | 565                             | 530                     | 825   |   |   | 4,5  |
| 14 | 70   | 9,6  | 542,4                           | 569                     | 786   |   |   | 4,6  |
| 15 | 75   | 9,3  | 526,3                           | 594                     | 761   | 87,2                                    | 9,8   | 4,6  |
| 16 | 80   | 9,2  | 519,8                           | 621                     | 734   |   |   | 4,65 |
| 17 | 85   | 9  | 508,5                           | 657                     | 698   |   |   | 4,6  |
| 18 | 90   | 8,6  | 485,9                           | 718                     | 637   |   |   | 4,7  |
| 19 | 95   | 8,2  | 463,3                           | 748                     | 607   |   |   | 4,7  |
| 20 | 100  | 7,5  | 424,1                           | 814                     | 541   | 82,5                                    | 15,4  | 4,7  |
| 21 | 105  | 7,4  | 418,1                           | 826                     | 529   |   |   | 4,8  |
| 22 | 110  | 6,8  | 384,2                           | 879                     | 479   |   |   | 4,9  |
| 23 | 115  | 6,7  | 378,9                           | 904                     | 451   |   |   | 4,9  |
| 24 | 120  | 6,0  | 339                             | 962                     | 393   |   |   | 4,9  |
| 25 | 125  | 5,4  | 305,1                           | 1023                    | 332   | 74,5                                    | 23,7  | 5,05 |
| 26 | 130  | 5,4  | 305,1                           | 1037                    | 318   |   |   | 5,1  |
| 27 | 135  | 5,2  | 393,8                           | 1052                    | 303   |   |   | 5,1  |
| 28 | 140  | 4,6  | 259,9                           | 1084                    | 271   |   |   | 5,05 |
| 29 | 145  | 3,8  | 214,7                           | 1093                    | 262   |   |   | 5,15 |
| 30 | 150  | 3  | 169,5                           | 1118                    | 237   | 79,4                                    | 20,1  | 5,1  |

V tab. 1 je aj výpočtom stanovený celkový obsah fytátu a fosforečnanu vápenatého (1355 mg a), ktorý sa použil na grafické znázornenie priebehu zrážania (obr. 1).



Obr. 1. Závislosť medzi množstvom pridaného  $\text{Ca(OH)}_2$  a obsahom zmesi fytátu a fosforečnanu vápenatého (1) a fytátu vápenatého (2).

### Diskusia

Porovnaním křiviek 1 a 2, ktoré sú grafickým znázornením obsahu fytátu vápenatého v skúmanom roztoku (2) a zmesi fytátu a fosforečnanu vápenatého v roztoku (1) v závislosti od množstva pridaného  $\text{Ca(OH)}_2$ , môže sa dostatočne presne zistiť priebeh zrážania fytátu vápenatého v zmesi s fosforečnanom. Po pH 4,5 (t. j. po pridaní 60 ml roztoku  $\text{Ca(OH)}_2$ ) sú obidve křivky rovnobežné. Pretože křivka 1 je recipročnou hodnotou množstva vzniknutej zrazeniny, úbytok fytátu vápenatého (křivka 2) z roztoku odpovedá prírastku vylúčenej zrazeniny. Analytické údaje potvrdzujú, že množstvo fosforečnanu je vo vylúčenej zrazenine pri zrážaní po pH 4,5 nepatrné (0,1—0,2 %). Fytát vyzrážaný v tejto oblasti je dostatočne čistý pre ďalšie preparatívne účely.

Pridaním ďalších ml  $\text{Ca(OH)}_2$  do roztoku sa znižuje úbytok kyseliny fytínovej v roztoku; množstvo zrazeniny stúpa rovnomerne ďalej. Tieto prírastky sú v prevažnej miere na úkor vylúčeného fosforečnanu vápenatého (9—23 % z celkového množstva zrazeniny). Pri dosiahnutí pH 5 sa spomaľuje stúpanie množstva zrazeniny vylučovanej pridávaním  $\text{Ca(OH)}_2$ , čiže časť  $\text{Ca}^{2+}$  ostáva v roztoku vo forme rozpustných vápenatých solí. Na druhej strane kyselina fytínová sa zráža vo väčšej miere (prudkejší pokles 2).

Na základe približovania obidvoch kriviek (1 a 2), ako aj vypočítaním množstva zrazeniny pripadajúcej na fosforečnan vápenatý možno zistiť, že v sústave fytát vápenatý — fosforečnan vápenatý — minerálna kyselina dochádza k úplnému vyzrážaniu fosforečnanu vápenatého v oblasti pH 4,5—5. Fosforečnan vápenatý nad touto oblasťou je v danej sústave nerozpustný. Spolu s fosforečnanom sa v tomto rozmedzí pH zráža 25—30 % fytátu vápenatého.

### Súhrn

Zrážaním roztoku fytátu a fosforečnanu vápenatého v minerálnej kyseline roztokom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sa zistilo, že po pH 4,5 sa zráža čistý fytát vápenatý, kým v oblasti pH 4,5—5 sa úplne vylúči fosforečnan vápenatý. V rozmedzí pH 4,5—5 sa spolu s fosforečnanom vyzráža 25—30 % fytátu vápenatého.

Získané údaje umožňujú prípravu čistého fytátu vápenatého priamym zrážaním hydroxidom vápenatým.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЧИСТОГО ФИТАТА КАЛЬЦИЯ

ЯРОСЛАВ КОВАЧ

Кафедра органической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

### Выводы

При осаждении раствора фитата и фосфорнокислого кальция в среде минеральной кислоты при помощи  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  было обнаружено, что при pH 4,5 осаждается чистый фитат кальция, в области pH 4,5—5 выпадает полностью фосфорнокислый кальций. В границах pH 4,5—5 выпадает совместно с фосфорнокислыми солями 25—30 % фитата кальция.

Полученные результаты позволяют приготовить чистый фитат кальция прямым осаждением  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Поступило в редакцию 20. 4. 1960 г.

## HERSTELLUNG VON REINEM CALCIUMPHYTAT

JAROSLAV KOVÁČ

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

### Zusammenfassung

Durch Fällung einer Lösung von Calciumphytat und Calciumphosphat in Mineralsäure mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wurde festgestellt, dass bis zu pH 4,5 reines Calciumphytat ausgefällt wird, im Gebiete von pH 4,5—5 fällt Calciumphosphat vollständig aus. Im Bereiche von pH 4,5—5 fallen zusammen mit dem Phosphat 25—30 % des Calciumphytats aus.

Die erhaltenen Angaben ermöglichen die Herstellung reinen Calciumphytats durch direkte Fällung mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

In die Redaktion eingelangt den 20. 4. 1960

## LITERATÚRA

1. Kováč J., *Príprava a využitie solí kyseliny fytínovej*, Záverečná zpráva, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1959. — 2. Soldi A., Gialdi F., *Farm. sci. e tec.* 4, 40—44 (1949); *C. A.* 43, 4815 (1959). — 3. Kováč J., *Chem. zvesti* 14, 631 (1960). — 4. Heubner R., Stadler K., *Biochem. Z.* 64, 422—424 (1914); Weissmann G. A., Bermann R. J., *Pharm. Zentralhalle* 77, 239—242 (1936). — 5. Senov P. L., *Farmaceutická chemie*, Praha 1954, 108.

Do redakcie došlo 20. 4. 1960

*Adresa autora:*

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