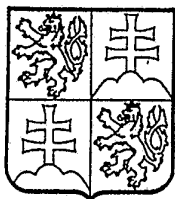


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 239

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
A 61 K 31/19,
C 07 C 57/15

(21) PV 2810-88.J

(22) Přihlášeno 26 04 88

(40) Zveřejněno 12 07 90

(45) Vydáno 20 01 92

(75) Autor vynálezu

HÁJEK JIŘÍ ing., SLABÝ PETR ing., ČAPEK
ANTONÍN ing., KORÁN JIŘÍ ing., NERATOVICE,
VOLDÁNOVÁ MARTA ing., ŽELEZNÝ BROD,
DOBROVSKÝ PAVEL ing., PRAHA, MASTNÍK
VRATISLAV ing., ALŠOVICE

(54)

Způsob přípravy železnatých solí kyseliny
fumarové

(57) Řešení se týká způsobu přípravy železnatých solí kyseliny fumarové a hydrogenželeznatých solí kyseliny fumarové reakcí kyseliny fumarové a nebo suspenze kyseliny fumarové ve vodě, získané z kyseliny maleinové nebo maleinanhydridu, se solemi dvojmocného železa rozpustnými ve vodě. Nejdříve je při teplotě 80 až 100 °C působením alkálií připravena sůl kyseliny fumarové, která s ekvivalentním množstvím železnatých solí poskytuje hydrogenželeznatou sůl kyseliny fumarové. Ta je buď separována, nebo převedena bez izolace při teplotě 80 až 100 °C působením alkálií a ekvivalentního množství solí dvojmocného železa na železnatou sůl kyseliny fumarové. Získaný produkt je ve vysoké kvalitě i výtěžku.

Vynález se týká způsobu výroby železnaté soli kyseliny fumarové a hydrogenželeznaté soli kyseliny fumarové z kyseliny fumarové a/nebo maleinhydridu.

Železnaté soli kyseliny fumarové jsou významné pro použití v humánní i veterinární medicíně. Používají se jako doplňkový zdroj železa v multivitaminových přípravcích, při obohacování potravin a krmiv železem i jako pomocné léčivo například při anémii.

Při přípravě se dosud postupovalo tak, že směs kyseliny fumarové či její sodné soli, rozpustné železnaté soli a vody byla míchána buď za laboratorní nebo zvýšené teploty a pH suspenze bylo udržováno případným přídavkem alkálií tak, aby nebylo vyšší než 5 (Span. 434 522).

Jiným způsobem přípravy bylo smísení $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ s kyselinou fumarovou, resp. s její sodnou solí a malým množstvím metylalkoholu nebo acetonu při laboratorní teplotě s následným odstraněním rozpouštědla. (DOS 2 232 128).

Dalším způsobem je příprava ze sodné soli kyseliny fumarové ve vodném roztoku, ke kterému je přidán uhlovodík a $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. (A.Franke: Liebigs Annalen 491, 31, 33 (1931)).

Na známé postupy navazuje v pozitivním smyslu způsob podle vynálezu.

Podle vynálezu se postupuje tak, že se kyselina fumarová suspenduje do vody nebo je použita přímo suspenze kyseliny fumarové ve vodě připravená z maleinhydridu, s výhodou bez izolace. Přídavkem ekvivalentního množství báze XOH, kde X je buď Na, K a nebo (NH_4) , je připravena hydrogensůl vzorce $(\text{X})(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{H})$, kde X znamená postupně Na, K, nebo (NH_4) . Ta reakcí s rozpustnou železnatou solí typu FeY, kde Y je např. SO_4^{2-} nebo Cl_2^{2-} , při teplotě 80 až 100 °C, s výhodou 100 °C, poskytuje hydrogenfumaran železnatý vzorce $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{H})_2$. Tato sůl je buď separována, nebo dále reaguje s bází XOH, kde X je buď Na, K nebo (NH_4) , na smíšenou sůl $(\text{X})_2\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$, kde X značí po řadě buď Na, K nebo (NH_4) . Z této sloučeniny je reakcí s ekvivalentním množstvím rozpustné železnaté soli typu FeY, kde Y je např. SO_4^{2-} nebo Cl_2^{2-} , při teplotě 80 až 100 °C, s výhodou 100 °C, připravená železnatá sůl kyseliny fumarové $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$.

Výhodou podle vynálezu je, že tímto způsobem je možno zpracovat surový reakční produkt kyseliny fumarové bez izolace. Podstatnou výhodou je, že se získá produkt o vysoké čistotě, splňující s velkou rezervou normované parametry pro medicínské účely. Vysoký výtěžek, blízký se teoretickým hodnotám, má značný ekonomický efekt. Také z ekologického hlediska, minimální kontaminace odpadních vod, je velmi výhodný. V neposlední řadě je výhodou i to, že produkt má výhodnou krystalickou strukturu a nízký obsah Fe^{3+} .

Způsob přípravy podle vynálezu je objasněn pomocí příkladů, které předmět vynálezu neomezuje.

Příklad 1

V baňce opatřené míchadlem, zpětným chladičem a vyhřívané topným hnízdem bylo smícháno 20 g kyseliny fumarové se 100 ml vody a 7 g pevného NaOH. Suspenze byla za míchání zahřívána na 100 °C, kdy se roztok vyčeril. Pak byl do vroucího roztoku přidán roztok 24 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ v 50 ml vody a vzniklá hnědočervená suspenze byla zahřívána 10 minut při 100 °C. Po této době bylo přidáno 6,5 g NaOH v 50 ml vody a potom při 100 °C byl přidán ještě roztok 22 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ v 50 ml vody. Suspenze byla míchána při 100 °C ještě 20 minut. Vzniklá železnatá sůl kyseliny fumarové byla odsáta, 2 krát promyta 100 ml demineralizované (deionizované) vody a sušena v sušárně při 100 °C po dobu 5 hodin. Bylo získáno 28,25 g látky o obsahu 96,8 % fumaranu železnatého s příměsí 1 % Fe^{3+} , což je 96,6 % výtěžku na kyselinu fumarovou.

Příklad 2

Provedení pokusu podle příkladu 1.

V baňce bylo smícháno 600 mg kyseliny fumarové s 294,5 g KOH a 5 000 ml vody. Směs byla vyhřátá na 100 °C a pak naráz přidáno 720 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Suspenze byla za míchání udržována při varu po dobu 10 minut. Potom byl přidán roztok 288,6 g KOH v 1 000 ml vody a suspenze byla opět uvedena do varu. Nakonec bylo přidáno naráz 706 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a suspenze byla za míchání udržována na teplotě 90 °C po dobu 30 minut. Pak byla vzniklá sůl kyseliny fumarové odsáta, promyta 2 x 500 ml demineralizované vody a sušena v sušárně při 100 °C 5 hodin. Bylo získáno 764 g železnaté soli kyseliny fumarové o obsahu 95,8 % s příměsí 0,94 % Fe^{3+} , což představuje 87 % výtěžku na kyselinu fumarovou.

Příklad 3

Provedení pokusu podle příkladu 1.

V baňce bylo smícháno 20 g maleinanhydridu se 100 ml vody a přidáno 0,5 g thiomocoviny. Za míchání a působení ultrazvuku byl při laboratorní teplotě maleinanhydrid zhydrolyzován a převeden na kyselinu fumarovou během 60 minut. Vzniklá suspenze kyseliny fumarové byla smíchána s roztokem 8,0 g NaOH ve 100 ml vody a za míchání přivedena k varu. Vzniklý roztok byl udržován při dosažené teplotě 100 °C a postupně, tak jako v příkladech 1 a 2, byly přidávány následující látky: 27,4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; 7,4 g NaOH v 100 ml H_2O a 25,1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Suspenze byla zpracována obvyklým způsobem. Bylo získáno 30,1 g železnaté soli kyseliny fumarové o obsahu 98,1 % s příměsí 0,5 % Fe^{3+} , což je 90,1 % výtěžku na maleinanhydrid.

Příklad 4

Provedení pokusu podle příkladu 1.

V baňce bylo smícháno 20 g maleinanhydridu ve 100 ml vody s 0,5 g thiomocoviny. Roztok byl zahříván při 100 °C po dobu 60 minut. Po této době bylo k suspenzi přidáno 30,8 ml 25 % NH_4OH , a dále, stále za míchání a varu, byly ke vzniklému roztoku stejným způsobem jako v předešlých příkladech přidány následující látky: 27,4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; 28,6 ml 25 % NH_4OH a nakonec 25,1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Suspenze byla zpracována obvyklým způsobem. Bylo získáno 29,2 g železnaté soli kyseliny fumarové o obsahu 97,6 % s příměsí 0,8 % Fe^{3+} , což je 87,5 % výtěžku na maleinanhydrid.

Příklad 5

Provedení podle příkladu 1.

V baňce bylo smícháno 20 g kyseliny fumarové ve 100 ml vody a 30,8 ml 25 % NH_4OH . Suspenze byla zahřátá na 80 °C a při této teplotě byly za míchání k vyčerenému roztoku dávkovány postupem stejným jako u příkladu 1 a 2 tyto látky: 33,8 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; 28,6 ml 25 % NH_4OH a nakonec 32,1 g $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Suspenze byla zpracována obvyklým způsobem. Bylo získáno 27,6 g železnaté soli kyseliny fumarové o obsahu 98,1 % s příměsí 0,2 % Fe^{3+} , to je 94,3 % výtěžku na kyselinu fumarovou.

Příklad 6

Provedení podle příkladu 1.

V baňce bylo smícháno 20 g kyseliny fumarové s 200 ml vody a 7 g NaOH. Suspenze byla zahřáta za míchání na 100 °C, kdy se roztok vyčeřil. Dále bylo naráz přidáno 25 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Suspenze byla za míchání zahřívána ještě 20 minut. Potom byla suspenze ochlazená a přefiltrována, 2 krát promyta 100 ml demineralizované vody a usušena při 80 °C po dobu 5 hodin. Bylo získáno 24,1 g hydrogenželeznaté soli kyseliny fumarové s příměsí 0,6 % Fe^{3+} , což je 98,1 % výtěžku na kyselinu fumarovou.

Příklad 7

Provedení podle příkladu 1.

V baňce bylo smícháno 20 g kyseliny fumarové se 100 ml vody a 7 g pevného NaOH. Suspenze byla za míchání zahřívána na 100 °C, načež byl do vroucího roztoku přidán roztok 17,5 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v 50 ml vody a vzniklá hnědočervená suspenze byla zahřívána 10 minut při 100 °C. Po této době bylo přidáno 6,5 g NaOH v 50 ml vody a potom při 100 °C byl ještě přidán roztok 16,1 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v 50 ml vody. Suspenze byla míchána při 100 °C ještě 20 minut. Vzniklá železnatá sůl kyseliny fumarové byla odsáta, 2 krát promyta 100 ml deionizované vody a sušena v sušárně při 100 °C po dobu 5 hodin. Bylo získáno 27,9 g látky o obsahu 97,2 % fumaranu železnatého s příměsí 1,2 % Fe^{3+} , což je 95,7 % výtěžku na kyselinu fumarovou.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy železnatých solí kyseliny fumarové ze suspenze kyseliny fumarové ve vodě, připravené buď přímo z kyseliny fumarové a/nebo z maleinanhydridu hydrolýzou a izomerací s výhodou bez separace, vyznačující se tím, že suspenze reaguje při teplotě 80 až 100 °C, s výhodou 100 °C, nejprve s bázemi obecného vzorce XOH, kde X představuje buď Na, K a nebo (NH_4) , za vzniku hydrogensoli vzorce $(\text{X})(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{H})$, kde X je buď Na, K a nebo (NH_4) , které v tomtéž stupni reagují s rozpustnými železnatými solemi typu FeY, kde Y je např. SO_4^{2-} nebo Cl_2^{2-} , za vzniku hydrogenfumaranu železnatého vzorce $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4\text{H})_2$, který je buď izolován, nebo případně dále reaguje s bázemi XOH, kde X je buď Na, K a nebo (NH_4) , při 80 až 100 °C, s výhodou 100 °C, za vzniku smíšené soli $(\text{X})_2\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_2$, kde X je buď Na, K a nebo (NH_4) , která nakonec reaguje opět s výše zmíněnými železnatými solemi FeY, kde Y je např. SO_4^{2-} nebo Cl_2^{2-} , na železnatou sůl kyseliny fumarové $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)$, která je odfiltrována, promyta vodou a vysušena.