

METASTABILNÁ OBLASŤ PRESÝTENÝCH ROZTOKOV GLUKÓZY

J. VAŠÁTKO, O. SMELÍK

Katedra chemickej technológie uhlohydrátov Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Pri riešení niektorých úsekov kryštalizácie glukózy z jej čistých vodných roztokov vzali sme si za úlohu nájsť vhodný spôsob pre stanovenie metastabilnej hranice presýtených roztokov glukózy. Metastabilná hranica určuje začiatok labilnej oblasti, ktorá sa vyznačuje spontánnym samovoľným vznikom kryštálových zárodkov. V metastabilnej oblasti, ohraničenej metastabilnou hranicou a hranicou nasýtenia roztoku, t. j. bez prítomnosti tuhej fázy, nedochádza ku kryštalizácii samovoľne.

Význam stanovenia metastabilnej hranice pri kryštalizácii glukózy teda spočíva v tom, že znalosťou tejto hranice vieme určiť stupeň presýtenia systému, kde sa ešte môžeme vyhnúť vzniku veľkého množstva nežiadúcich mikroskopických kryštálikov.

1. Voľba vhodnej analytickej metódy

Pri stanovení koncentrácie glukózy v čistých presýtených roztokoch má význam vhodná analytická metóda. Málo sa však prihliada na zisťovanie vysokých koncentrácií rozpustenej látky. Obyčajne ide o určenie stredných, malých alebo stopových množstiev glukózy v roztoku (Browne, Zerban [1]; Šandera [2]).

Z analytických metód bude teda v tomto prípade najvýhodnejšia metóda, pri ktorej nebude potrebné pre rozbor väčšie množstvo skúmaného cukru v roztoku. Metóda musí byť jednoduchá; napríklad vzorky netreba zriedovať, netreba zisťovať koncentráciu glukózy nepriamym spôsobom, využitím redukčnej schopnosti glukózy, napokon bude výhodné, keď hodnoty koncentrácie glukózy v roztokoch získame priamo v g/100 g roztoku. Uvedeným požiadavkám dobre vyhovuje refraktometrické stanovenie koncentrácie glukózy vo vode (Aehnelt [3]; Kröner, Reischel, Höppner [4]).

Za účelom zistenia odchýlky medzi refraktometricky stanovenou koncentráciou glukózy a koncentráciou glukózy podľa návažkov vo vodných roztokoch sa vykonali dve série stanovení.

Odhýlky v priemere boli $\pm 0,26 \%$ až $0,28 \%$ na množstvo odváženej glukózy.

Pri práci s vysoko presýtenými roztokmi sa dosiahli pomerne malé odchýlky; preto stanovenie koncentrácie glukózy refraktometricky univerzálnym refraktometrom Meopta možno považovať za plne oprávnené.

2. Postup pri štúdiu metastabilnej oblasti presýtených roztokov glukózy

Metastabilnú hranicu možno dosiahnuť dvojakým spôsobom:

- a) znižovaním teploty, pričom znižujeme rozpustnosť látky v roztoku;
- b) izotermickým odparovaním roztoku pri konštantnej teplote, pri ktorom zvyšujeme koncentráciu rozpustenej látky v rozpúšťadle.

Izotermické odparovanie roztokov sa zvolilo z niekoľkých príčin. Je známe, že metastabilný a labilný stav je predovšetkým funkciou presýtenia (Buzágh [5]). Preto treba voliť takú metódu, pri ktorej sa mení práve nasýtenie ako najhlavnejší činiteľ. Ďalej presycovaním roztoku sa ustavične znižuje rozpustnosť častíc, až sa napokon dosiahne stupeň, keď sa môžu rozpúšťať iba prvotné zoskupenia molekúl o veľkosti zodpovedajúcej rozmeru kryštálových zárodkov. Okrem uvedeného zostane pri tomto postupe teplota zistenia konštantná, takže v ďalšom netreba s touto veličinou počítať (Buzágh [6]). Výhodou uvedenej metódy je jednoduché laboratórne uskutočnenie, ako aj dostatočná presnosť. Nevýhodou je zdĺhavosť stanovení, ktoré si často vyžadujú niekoľko dní.

Prítomnosť kryštálových zárodkov doteraz možno zisťovať jedine vtedy, keď už ich možno priamo pozorovať. Preto izotermické odparovanie roztokov pri danej teplote treba vykonať čo najopatrnejšie, aby sme príliš neprekročili stupeň presýtenia, kde sa už vytvorili prvé kryštálové zárodky.

Treba si však uvedomiť, že metastabilná hranica nie je ostrá a výsledky stanovení sa neusporiadajú v určitú presnú krivku. Možno však očakávať, že dosiahnuté výsledky sa zoskupia v určitom pásme pri prechode medzi metastabilným a labilným stavom.

Opornými bodmi pri experimentálnom stanovení metastabilnej hranice, pásma, sú hranica nasýtenia pre hydrát a anhydrid glukózy (Sipjagin [7]; Vaněček [8]; Jackson, Silsbee [9]; Gillis [10]; Bates [11]; Taylor [12]). Ak hranicu nasýtenia glukózy vo vode poznáme, ľahko možno jednak zvoliť východiskovú koncentráciu pri danej teplote, jednak porovnať priebeh skúmaného metastabilného pásma s hranicou nasýtenia.

Experimentálna časť

Po rozpustení glukózy vo vode stanovil sa univerzálnym refraktometrom Meopta váhový pomer glukózy a vody (g glukózy v 100 g roztoku), ktorý bol východiskovou koncentráciou pre izotermické odparovanie. Od východiskovej koncentrácie závisela časová dĺžka odparovania pri danej teplote. Z roztoku glukózy sa odoberalo približne po 10—20 ml roztoku do vopred vyhriatych zábrusových odvažovačiek (pre súbežné pokusy do dvoch alebo štyroch), ktoré sa vložili do vzdušného termostatu.

Podľa Sadovya viskozita nasýtených roztokov glukózy so zvyšovaním teploty stúpa. So zvyšovaním teploty stúpa aj koeficient difúzie. Kompenzácia obidvoch vplyvov, t. j. rovnaké stúpanie viskozity a koeficienta difúzie s teplotou, zistila sa aj zakrytím odvažo-

vačiek viečkami, čím sa rýchlosť zahusťovania roztokov spomalila na niekoľko dní (Sadovij [13, 14]).

V odparovaní sa pokračovalo dovtedy, kým sa v roztoku neobjavili prvé pozorovateľné kryštálky. Napokon sa znova stanovila pri 20 °C refraktometrom koncentrácia rozpustenej glukózy v roztoku a tým aj hľadané pásmo medzi metastabilnou a labilnou oblasťou.

Dovedna sa vykonalo 64 stanovení. Odehýlky súbežných stanovení boli v priemere 1,5 g, minimálne 0,2 g a maximálne 4,5 g glukózy v 100 g roztoku. Prechodné pásmo

Tabuľka 1

Vznik kryštálov hydrátu glukózy z presýteného roztoku v závislosti od teploty

Teplota °C	Východiskový roztok		Po spozorovaní kryštálikov hydrátu glukózy v presýtenom roztoku		Priemerná koncentrácia glukózy v roztoku g/100 g	Smerodajná odchýlka; pozri [20]
	Index lomu	Koncentrácia glukózy vo vode g/100 g	Index lomu	Koncentrácia glukózy vo vode g/100 g		
9	1,3959	38,3	1,4210	51,4	52,1	± 1,1
9	1,4186	50,2	1,4241	52,9		
12	1,4120	46,9	1,4295	55,5		
19	1,4292	55,4	1,4367	58,9	59,0	± 2,0
19	1,4292	55,4	1,4372	59,1		
23	1,4435	62,1	1,4464	63,3		
28	1,4240	52,9	1,4530	66,3	66,7	± 1,8
28	1,4240	52,9	1,4545	67,0		
30	1,4291	55,3	1,4560	67,6		
30	1,4270	54,3	1,4550	67,2	67,5	± 2,8
30	1,4291	55,3	1,4530	66,3		
30	1,4270	54,3	1,4648	71,4		
30	1,4270	54,3	1,4600	69,4	72,5	± 0,2
30	1,4270	54,3	1,4460	63,2		
32	1,4315	56,5	1,4630	70,7		
35	1,4320	56,7	1,4683	72,9	74,2	± 0,01
35	1,4320	56,7	1,4660	72,0		
36	1,4370	59,1	1,4710	74,1		
36	1,4370	59,1	1,4715	74,3	75,5	± 1,8
40	1,4435	62,1	1,4745	75,5		
40	1,4398	60,4	1,4800	77,8		
40	1,4398	60,4	1,4770	76,6	78,2	± 1,4
40	1,4398	60,4	1,4703	73,8		
40	1,4398	60,4	1,4700	73,7		
44	1,4500	65,0	1,4775	76,8	77,2	± 1,4
45	1,4749	75,8	1,4782	77,1		
50	1,4625	70,5	1,4835	79,2		
50	1,4648	71,4	1,4803	78,0	77,8	
50	1,4648	71,4	1,4779	77,0		
50	1,4648	71,4	1,4768	76,5		
50	1,4479	64,0	1,4860	80,2	78,2	
50	1,4479	64,0	1,4850	79,8		
50	1,4479	64,0	1,4785	77,2		
50	1,4479	64,0	1,4800	77,8		

určujúce hranice zahrňuje 83 % stanovení. Vzdialenosť týchto hraníc zodpovedá rozmedziu 3 g glukózy v 100 g roztoku.

Výsledky pokusov, ktoré sa použili pri výpočte kriviek metastabilných hraníc glukózy, platných pre hydrát glukózy v rozmedzí teplôt od 0 °C do 50 °C a pre anhydrid glukózy od 50 °C do 95 °C, sú zhrnuté v tab. 1 a 2 a sú znázornené na diagrame 1.

Tabuľka 2

Vznik kryštálov anhydridu glukózy z presýteného roztoku v závislosti od teploty

Tep- lota °C	Východiskový roztok		Po spozorovaní kryš- tálikov anhydridu glu- kózy v presýtenom roztoku		Priemerná koncentrá- cia glukó- zy v roz- toku g/100 g	Smerodaj- ná od- chýlka; pozri [20]
	Index lomu	Koncentrácia glukózy v roztoku g/100 g	Index lomu	Koncentrácia glukózy v roztoku g/100 g		
Metastabilné pásmo anhydridu glukózy v oblasti vzniku kryštálov hydrátu glukózy						
45	1,4550	67,2	1,4719	74,5	75,2	± 0,2
45	1,4550	67,2	1,4751	75,8		
45	1,4550	67,2	1,4745	75,5		
45	1,4550	67,2	1,4732	75,0		
Metastabilné pásmo anhydridu glukózy						
50	1,4625	70,5	1,4835	79,2	78,2	± 1,4
50	1,4648	71,4	1,4803	77,9		
50	1,4648	71,4	1,4779	76,9		
50	1,4648	71,4	1,4768	76,5		
50	1,4479	64,0	1,4860	80,2	78,3	± 0,1
50	1,4479	64,0	1,4850	79,8		
50	1,4479	64,0	1,4785	77,2		
50	1,4479	64,0	1,4800	77,8		
55	1,4679	72,8	1,4804	78,0	81,4	± 1,4
55	1,4679	72,8	1,4822	78,7		
55	1,4679	72,8	1,4810	78,2		
60	1,4743	75,5	1,4935	83,2		
60	1,4743	75,5	1,4890	81,4	81,5	± 1,1
60	1,4743	75,5	1,4910	82,2		
60	1,4743	75,5	1,4862	80,3		
60	1,4743	75,5	1,4850	79,8		
65	1,4770	76,6	1,4870	80,6	84,4	± 0,03
65	1,4770	76,6	1,4930	83,0		
65	1,4770	76,6	1,4890	81,4		
65	1,4770	76,6	1,4877	80,9		
70	1,4825	78,8	1,4971	84,6	84,4	± 0,03
70	1,4825	78,8	1,4968	84,5		
70	1,4825	78,8	1,4957	84,1		

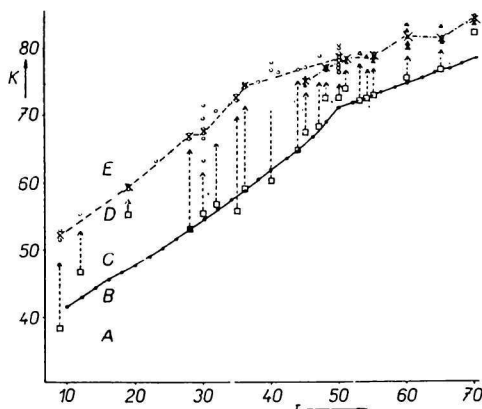


Diagram 1. Metastabilné pásmo presýtených roztokov čistej glukózy.
na úsečke; teplota v °C

na poradnici: K = koncentrácia glukózy v g/100 g roztoku

A = nenasýtená oblasť; B = hranica nasýtenia glukózy podľa Jacksona; C = metastabilná oblasť; D = hranica medzi metastabilnou a labilnou oblasťou; E = labilná oblasť.

- = východisková koncentrácia glukózy pred odparovaním v g/100 g roztoku
- x = priemery zistení
- = jednotlivé stanovenia pre hydrát glukózy
- △ = jednotlivé stanovenia pre anhydrid glukózy

Metóda sa hodí pre také systémy, pri ktorých sa pomerne ľahko tvorí metastabilný, presýtený stav, kde je prechodné pásmo medzi metastabilnou a labilnou oblasťou primerane vzdialené od hranice nasýtenia sústavy.

Výsledky štúdia

Vystihnútie momentu vzniku prvotných kryštálových zárodkov pre ich neobyčajne malý rozmer je značne obťažné, a preto ich treba nechať narásť, aby sa dali pozorovať. Keďže zvolenou metódou sa nezískajú celkom presné hodnoty, stanovilo sa iba určité pásmo, kde spadá najväčší počet zistení. Pásmo ešte v metastabilnej oblasti vyjadruje stav, keď popri raste existujúcich kryštálikov začínajú pomaly vznikať už aj nové kryštálové zárodoky. Prechodné pásmo nachádzajúce sa ešte v metastabilnej oblasti zodpovedá Webrom pomenovanej intermediárnej oblasti (Webre [17]; Honig [18]). V tomto pásme možno zo zistených hodnôt pre čistý systém glukóza—voda vypočítať krivku zodpovedajúcu najväčšej pravdepodobnosti začatia vzniku, resp. samovznikania kryštálov za daného pozorovania. Krivka v takomto poňatí umožňuje matematicky vyjadriť hranicu metastabilného presýtenia metódou najmenších štvorcov za predpokladu, že rovnica

$$y = a + bx + cx^2$$

dostatočne presne vystihuje súvislosť hranice metastabilnej a labilnej oblasti presýteného stavu (Baborovský, Viktorin [15]). V rovnici y znamená koncentráciu rozpustenej glukózy vo vode v g/100 g roztoku a x je teplota v °C.

Riešením troch rovníc o troch neznámych sa získali empirické rovnice pre hydrát glukózy:

$$y = 42,32 + 1,01 x - 0,00711 x^2,$$

platnej od 0 °C do 50 °C, a pre anhydrid glukózy:

$$y = 55,63 + 0,523 x - 0,00170 x^2,$$

platnej od 50 °C do 100 °C. Chemický význam konštant a , b , c je predmetom ďalšieho štúdia.

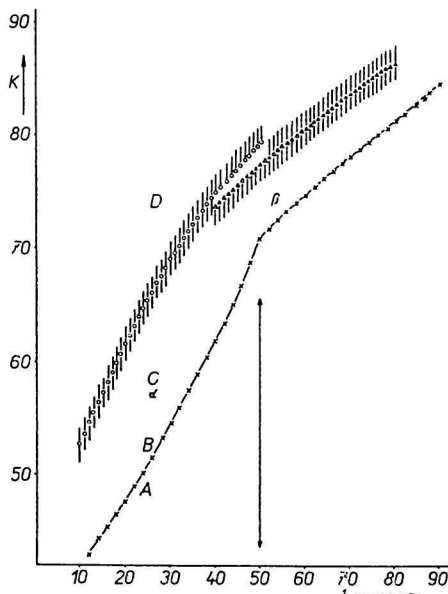


Diagram 2. Metastabilné pásmo a metastabilná hranica presýtených roztokov čistej glukózy.

na úsečke: teplota v °C

na poradnici: K = koncentrácia glukózy v g/100 g roztoku

A = nenasýtená oblasť; B = hranica nasýtenia podľa Jacksona; C = metastabilná oblasť; α pre hydrát glukózy, β = pre anhydrid glukózy; D = labilná oblasť.

○ = metastabilná hranica hydrátu glukózy

△ = metastabilná hranica anhydridu glukózy

Priebeh vypočítaných kriviek ukazuje diagram 2; vypočítané hodnoty krivky metastabilnej hranice pre hydrát glukózy sú zhrnuté v tab. 3 a pre anhydrid glukózy v tab. 4.

Vo všeobecnosti možno povedať, že krivka, vyjadrujúca zmyslové vnímateľnú hranicu počiatku vzniku kryštálových zárodkov glukózy v pokoji, prebieha pomerne značne vzdialene od hranice nasýtenia. Metastabilná oblasť za pohybu môže však byť aj zúžená. Vzniku hydrátu a anhydridu glukózy zodpovedá krivka zložitejšieho typu, ktorá sa rozčleňuje na dve samostatné časti: Do 50 °C je platná prvá časť krivky pre hydrát glukózy, ktorá je strmá a má širokú metastabilnú oblasť. Známe je totiž, že látky, ktoré viažu kryštálovú vodu, majú aj väčšiu schopnosť tvoriť presýtené roztoky (Rayman [16]). Druhá časť krivky nad 50 °C, platná pre anhydrid glukózy, je už menej strmá a má užšiu metastabilnú oblasť než hydrát glukózy.

Stanovenie priebehu metastabilnej hranice umožňuje aj určiť konečný stupeň presýtenia roztokov glukózy, ktorého prestúpením dochádza ku vzniku určitého množstva drobných mikroskopických kryštálikov.

Tabuľka 3

Metastabilná hranica presýtených roztokov hydrátu glukózy, stanovená subjektívnym pozorovaním a výpočtom

Teplota °C	Priemerné hodnoty nameraných koncentrácií glukózy v roztoku g/100 g	Hodnoty vypočítaných koncentrácií glukózy v roztoku g/100 g	Stupeň presýtenia
6		48,7	1,25
8		50,7	1,26
9	52,1	51,7	
10		52,6	1,26
12		54,5	1,27
14		56,3	1,27
16		58,1	1,28
18		59,8	1,28
19	59,0	60,7	
20		61,5	1,29
22		63,1	1,29
24		64,7	1,29
26		66,1	1,28
28	66,7	67,6	
30	67,5	69,0	1,27
32		70,3	1,25
34		71,5	1,25
35	72,5	72,2	
36	74,2	72,7	1,24
38		73,9	1,23
40	75,5	75,0	1,21
42		76,0	1,20
44		77,0	1,19
46		77,9	1,17
48		78,8	1,14
50	78,2	79,6	1,12

Koeficienty presýtenia, zodpovedajúce priebehu metastabilnej hranice, sú rôzne. Pre hydrát glukózy sú pomerne vysoké, v intervale teplôt od 5 °C do 50 °C sa pohybujú v rozmedzí 1,25—1,12; najvyššie hodnoty sa dosiahnu pri teplotách 20—25 °C. Nad touto teplotou hodnoty presýtenia roztokov postupne klesajú. Uvedené rozpätie hodnôt koeficienta presýtenia sa zhoduje s údajmi sovietskych autorov, ktorí odporúčajú kryštalizáciu prvej cukroviny vykonávať pri hodnotách 1,25—1,15 (Sipjagin [7]). Tento údaj však nemožno aplikovať pre kryštalizáciu anhydridu glukózy, kde príslušné hodnoty presýtenia v intervale teplôt 50—84 °C sa pohybujú v rozmedzí 1,09—1,06 (Sipjagin [7]; Sadovyj [13]). So stúpajúcou teplotou teda klesajú hodnoty koeficienta presýtenia. Preto sa odporúča udržiavať koeficient presýtenia roztoku v rozmedzí 1,09—1,06.

Dodatočne bude potrebné preskúmať prípadnú platnosť aktivity, resp. aktivného koeficienta glukózy z hľadiska termodynamického, ako sa sledovalo pri štúdiu kinetiky kryštalizácie sacharózy [19].

Tabuľka 4

Metastabilná hranica presýtených roztokov anhydridu glukózy, stanovená subjektívnym pozorovaním a výpočtom

Tep- lota °C	Priemerné hod- noty namera- ných koncen- trácií glukózy v roztoku g/100 g	Hodnoty vypo- čítaných kon- centrácií glukó- zy v roztoku g/100 g	Stupeň presýtenia
Metastabilná hranica anhydridu glukózy v oblasti vzniku kryštálov hydrátu glukózy			
45	75,2	75,7	1,09
50	78,2	77,5	
Metastabilná hranica anhydridu glukózy			
52	78,3	78,2	1,09
54		78,9	1,09
55		79,3	1,09
56		79,6	
58	81,4	80,2	1,08
60		80,9	1,08
62		81,5	1,08
64		82,1	1,08
65	81,5	82,4	1,08
66		82,7	
68		83,3	1,08
70		83,9	1,07
72	84,4	84,5	
74		85,0	1,07
76		85,6	1,07
78		86,1	1,07
80		86,6	1,06
82		87,1	1,06
84		87,6	1,06

Súhrn

Pri stanovení metastabilnej hranice glukózy možno použiť refraktometrické stanovenie koncentrácie glukózy vo vode.

Išlo o systémy ľahko tvoriace metastabilne presýtený roztok. Preto sa na stanovenie metastabilnej oblasti zvolila metóda izotermického odparovania

glukózových roztokov v pokoji. Pri tomto spôsobe bolo možné s dostatočnou presnosťou stanoviť hranicu metastabilnej oblasti glukózy. Prepočítali sa hodnoty presýtenia, zodpovedajúce metastabilnej hranici pre hydrát a anhydrid glukózy, t. j. podľa subjektívneho pozorovania, najpravdepodobnejšie začatie procesu spontánneho vzniku kryštálových zárodkov.

МЕТАСТАБИЛЬНАЯ ОБЛАСТЬ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ

И. ВАШАТКО, О. СМЕЛИК

Кафедра химической технологии сахаристых веществ Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

При определении метастабильной границы глюкозы можно применить рефрактометрический метод определения концентрации глюкозы в воде.

При работе шло о системы легко образующие метастабильные пересыщенные растворы, а поэтому для определения метастабильной области был применен метод изотермического отпаривания глюкозовых растворов в неподвижном состоянии. При этом методе с достаточной точностью было можно определить границу метастабильной области глюкозы. Были пересчитаны величины пересыщения, соответствующие метастабильной границе для гидрата и ангидрида глюкозы, что было, на основании субъективных наблюдений, самым вероятным началом процесса самопроизводного возникновения кристаллизующих зародышей.

Поступило в редакцию 13. 5. 1959 г.

METASTABILER BEREICH ÜBERSÄTTIGTER GLUCOSELÖSUNGEN

J. VAŠÁTKO, O. SMELÍK

Lehrstuhl für chemische Technologie der Kohlehydrate an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Bei der Bestimmung der metastabilen Grenze der Glucose kann man die refraktometrische Bestimmung der Konzentration der Glucose in Wasser benutzen.

Es handelte sich um Systeme, welche leicht eine metastabil übersättigte Lösung bilden, und deshalb wählten die Autoren für die Bestimmung des metastabilen Bereichs die Methode des isothermen Abdampfens der Glucoselösungen in der Ruhe. Bei diesem Verfahren war es möglich, mit hinreichender Genauigkeit die Grenze des metastabilen Bereichs der Glucose zu ermitteln. Es wurden die Werte der Übersättigung nachgerechnet, welche der metastabilen Grenze für Glucose-Hydrat und Glucose-Anhydrid entsprechen, d. h. gemäss der subjektiven Beobachtung, der wahrscheinlichste Beginn des Prozesses der spontanen Bildung von Kristallisationskeimen.

In die Redaktion eingelangt den 13. 5. 1959

LITERATÚRA

1. Browne, Zerban, *Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis*, New York-London 1941. — 2. Šandera K., *Polarisační přístroje v analytické, továrenské a vědecké laboratoři*, Praha 1945. — 3. Aehnelt W. R., *Stärke, Stärkesirup und Stärkezucker*, Dresden-Leipzig 1951. — 4. Kröner W., Reischel W., Höppner W., *Z. anal. Chem.* 122, 321 (1941). — 5. Buzágh A., *Kolloidika II*, 2. díl, Budapest 1952. — 6. Buzágh A., *Kolloidika I*, Bratislava 1958. — 7. Sipjagin A. S., *Technologija krachmalo-patočnogo proizvodstva*, Moskva 1950. — 8. Vaněček R., *Glukosa* (skriptá), SPOFA, Spojené farmaceutické závody, n. p., Praha, provozovna Hořátek, 1956. — 9. Jackson R. F., Silsbee C. G., *Bureau of Standards Sci. Papers* 17, 715 (1922), S 437. — 10. Gillis J., *Rec. trav. chim.* 42, 1077 (1923).
11. Bates F. J. a spol., *Polarimetry and the Sugars*, Washington 1942, 359, 679. — 12. Taylor N. W., *International Critical Tables IV*, New York-London 1928, 250. — 13. Sadovyj I. J., *Ž. prikl. chim.* 26, 949—959 (1953). — 14. Sadovyj I. J., *Sov. věda-potravinářství* 2, 532 (1954). — 15. Baborovský J., Viktorin O., *Cvičenie v chémii teoretickej a fyzikálnej*, Bratislava 1951. — 16. Rayman B., *Cukry a sloučeniny příbuzné*, Praha 1895. — 17. Webre A. L., *U. S. National Comm. I. C. U. U. S. A.*, New Orleans 1953. — 18. Honig P., *Principles of Technology II. Crystallization*, Amsterdam, London, New York, Princeton 1959, 120 n. — 19. *La cristallisation du sucre*. Compte-rendu de la VII^{me} assemblée de la Commission Internationale technique de Sucrerie de Betterave (C. I. T. S.), Bruxelles, février 1953, 41—70. — 20. Kocková-Kratochvílová A., *Praktikum technické mikrobiologie*, Praha 1954, 230—358.

Došlo do redakcie 13. 5. 1959

Adresa autorov:

Akademik Jozef Vašátko, inž. Ondrej Smelik, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.