

Kryštalizácia bezvodej α -D-glukózy

J. VAŠÁTKO, A. SMELÍK, J. ŠTUDNICKÝ

*Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Pri príprave makrokryštálov bezvodej α -D-glukózy kryštalizáciou z vodného roztoku osobitný vplyv má malý podiel etanolu v metastabilnej oblasti.

Príprava makrokryštálov α -D-glukózy závisí od podmienok rastu kryštálov v presýtenom vodnom roztoku, pričom treba zamedziť vzniku kryštálových zárodokov v kryštalizačnom lúhu. Rýchlosť týchto čiastkových dejov kryštalizácie spravidla určuje stupeň disperzity vznikajúceho disperzného systému.

Z faktorov pôsobiacich na kryštalizáciu α -D-glukózy najpodstatnejšia je koncentrácia rozpustenej látky a teplota. Vplyv týchto činiteľov pri kryštalizácii α -D-glukózy z vodného roztoku sme stanovili určením metastabilnej oblasti roztokov D-glukózy [1]. Vymedzenie hranice metastabilnej oblasti roztokov D-glukózy je dôležitým vodidlom pri kryštalizácii a poznaním jej priebehu možno kryštalizáciu usmerňovať tak, aby sa získali makrokryštály bezvodej α -D-glukózy. V týchto pokusoch sme sa riadili podľa výsledkov stanovenej metastabilnej oblasti [1].

Látka v metastabilne presýtenom roztoku kryštalizuje len za prítomnosti tuhej fázy. V labilnej oblasti okrem rastu kryštálov dochádza k spontánnemu vzniku kryštálových zárodokov. Na rozhraní týchto dvoch oblastí je intermediárna oblasť, ktorá sa vyznačuje súčasným narastaním kryštálikov a vznikom kryštálových zárodokov [2].

Doterajšia snaha pri výrobe kryštalickej α -D-glukózy sa sústreďovala na čím väčšie výťažky bezvodej α -D-glukózy, a to aj za cenu získania iba mikroskopických kryštálikov. Túto snahu ovplyvňovali predovšetkým sprievodné produkty výroby (napríklad koloidné látky), ktoré vo všeobecnosti sťažujú kryštalizáciu α -D-glukózy z roztoku po hydrolýze škrobu [3—8], po inverzii sacharózy [9, 10], po hydrolýze dreva [11], po enzymatickej príprave α -D-glukózy [12] alebo po jej kryštalizácii vo forme podvojnej soli s NaCl [13—15] a i.

Experimentálna časť

Pri kryštalizácii bezvodej α -D-glukózy z vodného roztoku v laboratórnych pokusoch sme používali kryštalizátor zostavený podľa návrhu V. Maštalíra [16]. Zariadenie slúži na kryštalizáciu skúmaných cukrov z presýtených roztokov v utesnených nádobách za pohybu. Teplota vzduchu v kryštalizátore sa udržiava v rozmedzí $\pm 0,5$ °C.

Pri kryštalizácii bezvodej α -D-glukózy v klude a pri dodržaní podmienok, ktoré sú

určené hranicou metastabilnej oblasti, získajú sa makrokryštály. Tieto sa však usadzujú v roztoku a zrastú. Treba preto roztok počas kryštalizácie premiešavať. Zistili sme, že proti zrastaniu makrokryštálov o veľkosti do 1,5 mm stačí na našom zariadení pri kryštalizácii bezvodej α -D-glukózy upotrebiť 1 až 5 otáčok za jednu minútu.

Pri kryštalizácii α -D-glukózy treba eliminovať zárodkotvornú činnosť. Preto sme nádobu vopred vyhriali na teplotu, pri ktorej mala prebehnúť kryštalizácia. Studené steny nádoby totiž znižujú teplotu najbližších vrstiev tekutiny, v dôsledku čoho by mohlo dôjsť k prílišnému presýteniu ochladením týchto vrstiev, takže by vznikli kryštálové zárodky. Počas kryštalizácie za pohybu sme nádobu s presýteným roztokom D-glukózy uzavreli, aby sme zabránili odpareniu vody a teda skoncentrovaniu rozpustenej látky.

Pri pokusoch 1 a 2 zhrnutých v tab. 1 sme získali drobné prevažne ihlicovité kryštáliky bezvodej α -D-glukózy (obr. 1). Z týchto pokusov tiež vyplýva, že pri kryštalizácii bezvodej α -D-glukózy



Obr. 1. Ihlicovité kryštáliky α -D-glukózu získané kryštalizáciou z vodného roztoku (pokus 1 a 2).

Tabuľka 1

Kryštalizácia bezvodej α -D-glukózy z vodného roztoku za pohybu bez predbežného zaočkovania

	Pokus 1	Pokus 2
Východiskové zloženie 100 g roztoku	85 g D-glukózy 15 g H ₂ O	85 g D-glukózy 15 g H ₂ O
Teplota metastabilne presýteného roztoku [1] v °C	74	74
Rýchlosť chladenia roztokov	priamo na 72 °C	z 80 °C postupne na 64 °C (za 1 1/2 hod. o 1 °C)
Doba kryštalizácie v hodinách	15	24
Doba jednej otáčky	1 min.	1 min.
Poznámka	Získali sa prevažne ihlicovité kryštáliky	

Väčšina údajov je priemerom troch pokusov.

bez predbežného zaočkovania popri opatrnom znižovaní teploty roztoku naskytne sa aj problém obmedzenia zárodkotvornej činnosti.

*Kryštalizácia bezvodej α -D-glukózy vopred v labilnej
a potom v metastabilnej oblasti bez zaočkovania*

Kryštalizácia bezvodej α -D-glukózy závisí aj od rozpúšťadla. Asociačná schopnosť adsorbovaných molekúl alkoholu na zoskupeninách obalených vodou sa zvýši zväčšovaním alkylového reťazca alkoholov, čím solvátové obaly nadobudnú väčšiu pevnosť [17]. Na základe uvedeného poznatku sme pristúpili k nahradeniu menšej časti rozpúšťadla —

Tabuľka 2

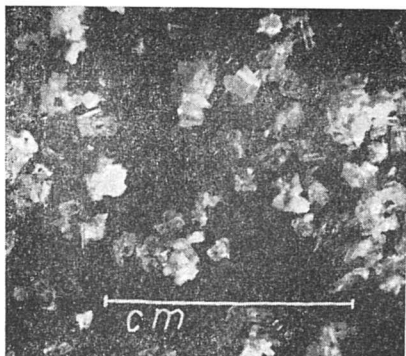
Kryštalizácia bezvodej α -D-glukózy zo zmesného rozpúšťadla za pohybu
bez predbežného zaočkovania

Pokus	Východiskové zloženie 100 g roztoku	Doba jednej otáčky	Doba kryštalizácie v hodinách	Rýchlosť ochladenia roztokov	Teplota metasta- bilne pre- sýteného roztoku °C	Poznámka
3	85,0 g D-glukózy 13,5 g vody 1,5 g etanolu	1 min.	24	z 88 °C postupne na 62 °C za 2 hod. o 2 °C	74	Vznikli dobre vy- vinuté ihlicovité a rombické kryštáliky
4	85,0 g D-glukózy 11,0 g vody 4,0 g etanolu	1 min.	10	priamo na 72 °C	74	Vznikli drobné ih- licovité a rombické kryštáliky
5	85,0 g D-glukózy 13,5 g vody 1,5 g metanolu	45 sek.	14	priamo na 76 °C	74	Vznikli zrasteniny
6	85,0 g D-glukózy 13,3 g vody 1,7 g etanolu	45 sek.	20	priamo na 72 °C	74	Vznikli prevažne kryštáliky rombic- kého tvaru
7	85,0 g D-glukózy 13,3 g vody 1,7 g etanolu	45 sek.	24	priamo na 70 °C	74	Vznikli prevažne ihlicovité kryštáliky
8	86,0 g D-glukózy 12,3 g vody 1,7 g etanolu	45 sek.	20	priamo na 73 °C	78	Vznikli prevažne rombické kryštáliky
9	89,0 g D-glukózy 10,0 g vody 1,0 g etanolu	45 sek.	32	priamo na 70 °C	88	Vznikli prevažne ihlicovité kryštáliky
10	87,0 g D-glukózy 12,0 g vody 1,0 g etanolu	1 min.	45	z 86 °C postupne na 71 °C za 6 hod. o 2 °C	82	Vznikli prevažne ihlicovité kryštáliky

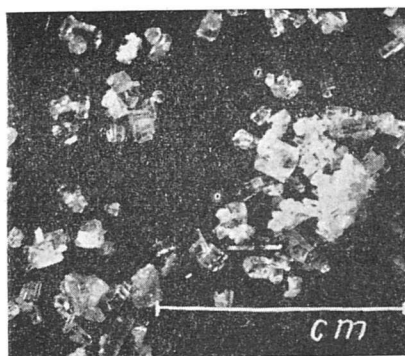
Väčšina údajov je priemerom troch pokusov.

vody — alkoholom o väčšej molekulovej váhe, i keď sa tým čiastočne zmenila hranica metastabilnej oblasti. Podrobnejší výskum tohto vplyvu je predmetom našich ďalších pokusov.

Asociácia molekúl vody a alkoholu znižuje rozpúšťací účinok vody. Výsledkom asociácie je aj zvýšenie rýchlosti vzniku a množstva kryštálových zárodkov v roztoku D-glukózy. Do presýteného roztoku D-glukózy nie je prípustné pridať väčšie množstvo etanolu, lebo môže pozmeniť pomery rozpustnosti, prípadne natoľko zvýšiť asociáciu vody a etanolu, že sa dosiahne opačný účinok, t. j. zvýši sa zárodkotvorná činnosť. Pri našich pokusoch sme pridávali do roztoku etanol tak, aby celkové množstvo rozpúšťadla zostalo rovnaké.



Obr. 2. Pokus 3.



Obr. 3. Pokus 6 a 8.

A. Harris, L. W. Norman a J. N. Turner [18] zistili, že pridaním 0,5—0,7 % metanolu do čistých vodných cukorných roztokov sa zväčšuje množstvo vykryštalizovaného cukru. Pridaním metanolu sa zlepšuje kryštalizácia presýtených cukorných roztokov [19]. Metanol však má kratší alkylový retazec, menej upevňuje lyosféru molekúl sacharózy [17].

Pre vytváranie kryštálových zárodkov bezvodej α -D-glukózy sme vo všetkých pokusoch, uvedených v tab. 2, do určitej miery prekročili pôvodne experimentálne zistenú hranicu metastabilnej oblasti D-glukózy, stanovenú v práci [1] pre čisté vodné roztoky, t. j. bez prísady etanolu. Znížením teploty sa vytvorili ihlicovité kryštáliky popri kryštálikoch bezvodej α -D-glukózy tvaru rombického disfenoidu.

Pokus 3 sme robili za takých istých podmienok ako pokus 2 uvedený v tab. 1. Rozdiel bol iba v nahradení 1,5 g vody 1,5 g etanolu z celkového množstva rozpúšťadla. Získali sme pomerne dobre vyvinuté kryštáliky bezvodej α -D-glukózy ihlicovitého a rombického tvaru (obr. 2). Porovnaním obr. 1 a obr. 2 možno pozorovať podstatný rozdiel v hrúbke vzniknutých kryštálov.

Pokusom 4 sme demonštrovali vplyv príliš veľkého množstva etanolu. Pri nahradení 25—30 % vody etanolom za krátky čas vznikli malé kryštáliky bezvodej α -D-glukózy. Väčšie množstvo etanolu zvyšuje presýtenie roztoku a znižuje rozpustnosť D-glukózy vo vode [9].

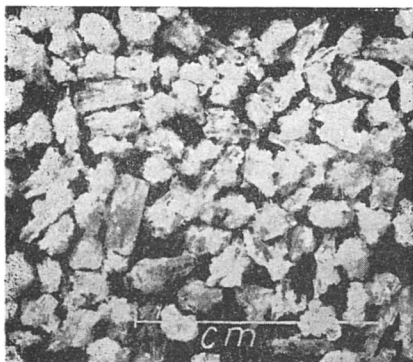
Pokus 5 charakterizuje účinok 1,5 g metanolu v roztoku. Kryštalizácia prebehla rýchlo za vzniku zrastenín a ťažko odseparovateľnej zmesi kryštálikov D-glukózy a roztoku. Niektoré orientačné pokusy s propanolom, butanolom a ďalšími alifatickými jednosýt-

nými alkoholmi ukázali, že prídavok už pomerne malého množstva týchto alkoholov do presýteného roztoku D-glukózy spôsobuje prechod roztoku na hustejšiu tekutinu lepkavej konzistencie, a preto sme tieto pokusy ďalej nerobili.

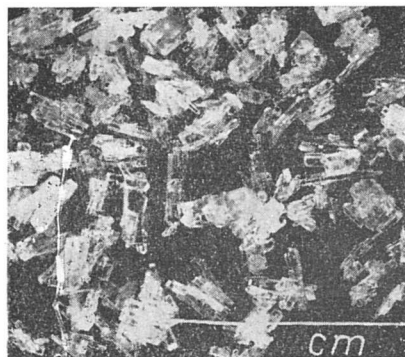
Ostatné pokusy 6 až 9 podľa hĺbky jednorazového ochladenia roztoku možno zadeliť do dvoch skupín.

Prvá skupina (pokus 6 a 8) charakterizuje kryštalizáciu, ktorá prebehla v metastabilne presýtenom roztoku pri 72–73 °C (obr. 3). Pri týchto pokusoch koncentrácia D-glukózy bola 85 až 86 g D-glukózy v 100 g roztoku.

Do druhej skupiny patria pokusy 7 a 9 (obr. 4), keď kryštalizácia prebehla pri 70 °C. Táto teplota je totiž niečo nižšia, než je uvedená teplota 74 °C, resp. 88 °C, zodpoveda-



Obr. 4. Pokus 7 a 9
(frakcia kryštálov nad 1,0 mm).



Obr. 5. Pokus 10
(frakcia kryštálov nad 1,5 mm).

júca metastabilne presýteným roztokom. Pri pokuse 9 východisková koncentrácia D-glukózy bola až 89 g D-glukózy v 100 g roztoku. Napriek uvedeným podmienkam v dôsledku malého podielu etanolu v roztoku vznikli dobre vyvinuté kryštály bezvodej α -D-glukózy.

Napokon pokus 10 (obr. 5) ukazuje, že prekročením hranice metastabilnej oblasti (pozri [1]) a vedením kryštalizácie na začiatku v labilnej, resp. v intermediárnej oblasti, pri opatrnom postupnom znižovaní teploty, v dôsledku prítomného malého podielu etanolu nevzniklo množstvo drobných kryštálikov α -D-glukózy; vznikali však kryštáliky ihlicovitého tvaru.

Pre ďalší rozbor kryštalizácie bezvodej α -D-glukózy sme roztriedili najcharakteristickejšie vzorky pokusov 7 až 10 normalizovanými sitami a pomerné množstvá jednotlivých frakcií sme vyjadrili v percentách na celkovú váhu vzoriek. Takto získané údaje sme zhrnuli v tab. 3. Na porovnanie v poslednom stĺpci tejto tabuľky uvádzame výsledky roztriedeného výrobku *Glycosum purissimum anhydricum* zo závodu SPOFA, n. p., Praha.

Pri pokusoch 7 a 8 sa príliš neprekročila hranica metastabilnej oblasti (pozri [1]). Ostatné podmienky kryštalizácie sa navzájom nelíšia. Jednotlivé frakcie majú približne rovnaké percentuálne zastúpenie. Najväčšie podiely kryštálov sú veľkosti 1,5 mm a 0,75 mm. Ostatné frakcie sú menej zastúpené. V uvedených pokusoch s konečnou teplotou kryštalizácie 70 a 73 °C a s malým prekročením metastabilnej hranice došlo k vzniku bezvodých kryštálov α -D-glukózy tvaru romboického disfenoidu.

Tabuľka 3
Roztriedenie kryštálov bezvodkej α -D-glukózy na jednotlivé frakcie
(percento veľkosti zŕn v mm na celkovú váhu vzorky)

Frakcie v mm	Pokus 7 %	Pokus 8 %	Pokus 9 %	Pokus 10 %	Výrobok* SPOFA %
nad 1,50	47,90	45,27	24,53	20,24	—
1,50—1,20	10,58	7,36	12,09	29,02	—
1,20—1,00	—	1,63	3,84	10,03	—
1,00—0,75	15,75	19,98	20,98	26,67	2,88
0,75—0,60	—	10,89	15,60	6,63	3,06
0,60—0,50	13,80	5,42	9,58	3,22	5,15
pod 0,50	11,97	9,41	13,37	4,39	87,47

* *Glycosum purissimum anhydricum*.

Pri pokuse 9 rozmery kryštálov sa viac odsúvali k rozmerom 0,75—0,50 mm v dôsledku vysokej východiskovej koncentrácie D-glukózy; týmto sa značnejšie prekročila hranica metastabilnej oblasti. Získali sme menší výtazok bezvodkej α -D-glukózy o veľkosti 1,5 mm. Ďalšia distribúcia frakcií kryštálov sa však aj tu zhruba zhoduje s predchádzajúcimi frakciami.

Pri pokuse 10, i keď sme východiskovú koncentráciu zvýšili (87 g D-glukózy v 100 g roztoku), najviac vplývalo na rozmery kryštálov v intervale 1,5—0,75 mm postupné opatrné znižovanie teploty o 1 °C za 3 hodiny. Preto možno vykázat aj odlišné roztriedenie frakcií kryštálikov, ktoré nie sú natolko diferencované. V prostredí vody a etanolu sme získali dobre vyvinuté ihlicovité kryštály, ich rozmery sú zastúpené takmer v rovnakých percentuálnych podieloch ako pri pokuse 9. Maximum sa ukazuje pri roz-

Tabuľka 4
Kryštalizácia bezvodkej α -D-glukózy zo zmesného rozpúšťadla za pohybu
po zaočkovaní roztoku

	Pokus 11	Pokus 12
1. Východisková koncentrácia D-glukózy v g/100 g roztoku	85,5	85,0
2. Množstvo prítomného etanolu v percentách na váhu rozpúšťadla	2,5	7,5
3. Váha vopred vyhriateho očkovacieho materiálu* v gramoch	1,6	1,5
4. Doba kryštalizácie v hodinách	44	37
5. Doba jednej otáčky v minútach	1	1
6. Rýchlosť chladenia roztoku	z 80 °C postupne na 72 °C o 1 °C za 6 hod.	z 77 °C postupne na 71 °C o 1 °C za 6 hod.

* 0,3 g kryštalickej bezvodkej α -D-glukózy o rozmere 0,3—0,4 mm na 100 g presýteného glukózového roztoku (100 kusov kryštálikov α -D-glukózy váži 0,0045 g).

V tab. 4 uvedené údaje sú priemerom troch pokusov.

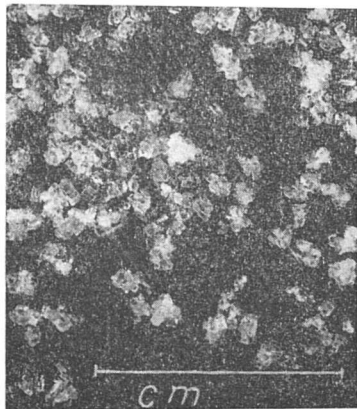
meroch 1,2 a 0,75 mm. Pri kryštalizácii sa teda nemá značne prestúpiť hranica metastabilnej oblasti. Aby sa tomu zamedzilo, treba presýtené roztoky D-glukózy na začiatku kryštalizácie zaočkovať. Odstráni sa tým nevyhnutnosť vytvorenia podmienok pre samovoľný vznik kryštalových zárodok bezvodej α -D-glukózy.

Komerčný preparát *Glycosum purissimum anhydricum* má iba malé percentuálne zastúpenie frakcie kryštálov o rozmeroch 0,5 a 0,6 mm. Ostatné väčšie rozmery predstavujú iba hrudky zlepených kryštálikov.

Kryštalizácia bezvodej α -D-glukózy za pohybu po predbežnom zaočkovaní v metastabilnej oblasti

Podľa tab. 3 treba zmes tuhej a tekutej fázy D-glukózy pri samovoľnom vznikaní kryštalových zárodok považovať za polydisperznú s premenlivým stupňom disperzity kryštálov α -D-glukózy. Za účelom obmedzenia stupňa disperzity vznikajúcich kryštálov sme skúmali kryštalizáciu bezvodej α -D-glukózy po zaočkovaní roztoku v metastabilnej oblasti za prítomnosti malého množstva etanolu. V tomto smere vykonané pokusy sú zhrnuté v tab. 4.

Pri všetkých pokusoch sme získali jednotné kryštály (pokus 11, obr. 6). Pri pokuse 12 sme dostali prevažne kryštály o veľkosti 1,0 a 0,75 mm (obr. 7). Dodržaním hranice



Obr. 6. Pokus 11
(frakcia kryštálov pod 1,0 mm).



Obr. 7. Pokus 12
(frakcia kryštálov pod 1,0 mm).

Tabuľka 5

Roztriedenie kryštálov bezvodej α -D-glukózy na jednotlivé frakcie (percento veľkosti v mm na celkovú váhu vzorky)

Frakcie v mm	Pokus 11	Pokus 12
nad 1,00	20,38	47,61
1,00—0,75	56,60	45,33
0,75—0,50	18,64	6,31
pod 0,50	4,38	0,72

metastabilnej oblasti, resp. jej miernym prekročením sme získali kryštály bezvoдеj α -D-glukózy vhodného rombického tvaru. Podľa tab. 5 z roztriedenia vzoriek na jednotlivé frakcie vidieť, že frakcie sú rovnomernejšie zastúpené najmä pri pokuse 12.

Pokusy 11 a 12 sa najviac líšia množstvom etanolu. Z tab. 5 vidieť, že frakcie sú jednotnejšie zastúpené pri pokuse 12. Podľa toho v presýtených glukózových roztokoch je vhodné použiť etanol v množstve 5—10 % z váhy rozpúšťadla [1].

Záver

Pri kryštalizácii bezvoдеj α -D-glukózy bez zaočkovania za pohybu po predbežnom vytvorení kryštalových zárodokov v labilnej oblasti treba naďalej viesť kryštalizáciu len v metastabilnej oblasti. Pri kryštalizácii α -D-glukózy má byť v roztoku 5—10 % etanolu z množstva východiskového rozpúšťadla. Podľa veľkosti vyvíjajúcich sa kryštálov má sa na našom zariadení meniť počet otáčok za jednu minútu. Kryštalizácia z roztoku má trvať viac než 24 hodín, pričom treba chladiť opatrne, najviac 1 °C za 3 hodiny.

Pri kryštalizácii bezvoдеj α -D-glukózy v metastabilne presýtenej oblasti zo zmesného rozpúšťadla vody a etanolu za pohybu a bez predbežného zaočkovania vzrastá výťažok kryštálov s časom, pričom veľkosť kryštálov bezvoдеj α -D-glukózy je nad 0,50 mm. Podľa údajov v tab. 3 v labilne presýtenom roztoku D-glukózy došlo vždy k sekundárnemu vzniku kryštalových zárodokov. Ubúdaním celkového množstva rozpúšťadla so vzrastaním presýtenia treba však znižovať aj percentuálny obsah etanolu v roztoku.

Pri kryštalizácii bezvoдеj α -D-glukózy za pohybu po predbežnom zaočkovaní roztoku treba dodržať predovšetkým všeobecné podmienky kryštalizácie určené hranicou metastabilnej oblasti, ako aj teplotou.

Na zníženie množstva vytvorených zárodokov pri kryštalizácii treba ešte zabezpečiť:

1. roztok obsahujúci 5—10 % etanolu na váhu rozpúšťadla,
2. znižovanie teploty roztoku v závislosti od hranice metastabilnej oblasti,
3. mierne miešanie (na našom zariadení až 5 ot./min.) podľa veľkosti kryštálov na eliminovanie účinku sedimentácie,
4. eliminovanie lokálneho ochladenia roztoku (vyhriatie kryštalizátora, uzavretej nádoby a očkovacieho materiálu na požadovanú teplotu).

Za uvedených podmienok sa získajú makrokryštály bezvoдеj α -D-glukózy jednotného rozmeru a tvaru, čo je dôkazom, že kryštalizácia prebehla v metastabilne presýtenom roztoku aj za prítomnosti etanolu.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БЕЗВОДНОЙ α -D-ГЛЮКОЗЫ

Й. Вашатко, А. Смелик, Ю. Штудницки

Кафедра химической технологии углеводов Словацкого политехнического института,
Братислава

При кристаллизации безводной α -D-глюкозы необходимо выполнять общие условия кристаллизации, определяемые найденной метастабильной областью. Чтобы уменьшить количество образовавшихся центров кристаллизации и чтобы ускорить их рост, нужно использовать раствор, содержащий 5—10 % весовых этанола по отношению к растворителю, обеспечить подходящую скорость понижения температуры, интенсивность перемешивания, а также исключить местное охлаждение раствора. Кристаллики α -D-глюкозы необходимо нагреть перед прививкой к раствору α -D-глюкозы.

Preložila T. Dillingarová

KRISTALLISATION DER WASSERFREIEN α -D-GLUCOSE

J. Vašátko, A. Smelík, J. Študnický

Lehrstuhl für chemische Technologie der Kohlenhydrate an der Slowakischen
Technischen Hochschule, Bratislava

Bei der Kristallisation der wasserfreien α -D-Glucose ist es erforderlich, vor allem die allgemeinen Kristallisationsbedingungen, welche dem bestimmten metastabilen Bereich entsprechen, einzuhalten. Zwecks Verringerung der Anzahl gebildeter Kristallkeime und zur Erhöhung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist es nötig, mit einer Lösung von 5—10 % Äthylalkohol (bezogen auf das Gewicht des Lösungsmittels) zu arbeiten, die geeignete Geschwindigkeit des Temperaturabfalls und günstige Intensität des Rührens einzuhalten, und lokale Abkühlung der Lösung zu vermeiden. Zum Impfen der Lösung der α -D-Glucose sind gewärmte Kriställchen zu verwenden.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Vašátko J., Smelík A., *Chem. zvesti* **13**, 807 (1959).
2. Vašátko J., *Čistenie repnej štavy*, 191. Spolok chemikov Slovákov, Bratislava 1950.
3. Ullmann F., *Enzyklopädie der technischen Chemie IX*, 656. Urban und Schwarzenberg, München—Berlin 1957.
4. Preuss E., *Die Fabrikation des Stärkezuckers*, 218. Verlagsbuchhandlung M. Jänecke, Leipzig 1925.
Aehnelt W. R., *Stärke, Stärkesirup und Stärkezucker*, 259. Verlag T. Steinkopff, Dresden—Leipzig 1951.
6. Sipiagin A. S., *Technologija krachmalo-patočnogo proizvodstva*, 359. Piščepromizdat, Moskva 1950.
7. Stanley A. E., Brit. pat. 2 091 433 (14. 2. 1933).
8. Rogge R. H., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 2070 (1949).

9. Vaněček R., *Glukosa*, rozmnožený rukopis, 24. Spojené farmaceutické závody, n. p., Praha 1956.
10. Soxhlet F., *J. prakt. Chem.* **2**, 21, 244 (1880).
11. Smirnov V. A., *Technologija gidroliznogo proizvodstva*, 297. Piščepromizdat, Moskva 1948.
12. Hoff, Schürer, Nem. pat. 197 468; *Chem. Zentr.* **1**, 1654 (1908).
13. Bernard I. H., Stern P. L., U. S. pat. 2 150 146 (20. 10. 1934).
14. Lebedev N. V., Eubim B. O., Chaĭ D. M., *Ž. prikl. chim.* **23**, 739 (1950).
15. Sipiagin A. S., *Stärke* **10**, 192 (1956).
16. Maštalř V., *Listy cukrovarnické* **55**, 173 (1936—1937).
17. Buzágh A., *Koloidika I*, 217. Vydavateľstvo SAV, Bratislava 1958.
18. Harris A., Norman L. W., Turner J. N., *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2414 (1952).
19. Pollard J. S. P., *Proc. Queensland Soc. Sugar Cane Technol.* **18**, 53 (1951); *Chem. Abstr.* **46**, 3779 g (1952).

Do redakcie došlo 5. 5. 1964

Adresa autorov:

Akademik Jozef Vašátko, Dr. Sc., inž. Andrej Smelik, C. Sc., inž. Július Študnický, C. Sc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.