

Vplyv invertného cukru na rozpustnosť sacharózy

A. SMELÍK, J. VAŠÁTKO, J. ŠTUDNICKÝ

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

Vplyv koncentrácie invertného cukru I na rozpustnosť sacharózy S od 10 °C do 80 °C sa vyjadril empirickými funkciami $S = f(I, t)$. Pri konštantnej teplote sa so vzrastom koncentrácie invertného cukru znižuje rozpustnosť sacharózy. Pri konštantných množstvách invertného cukru rastie rozpustnosť sacharózy so stúpajúcou teplotou, nedosiahne však príslušnú rozpustnosť sacharózy vo vode.

Invertný cukor je obvykle produktom hydrolýzy sacharózy. Nachádza sa v cukrovarníckych štavách, kde sa sčasti rozkladá počas epurácie za tvorby farebných produktov a nakoniec sa hromadí v melase. Priemerný obsah invertného cukru v repných melasách spravidla nepresahuje 0,5 % a len výnimočne dosahuje 1,0 %. Invertný cukor sa vyznačuje slabou melasotvornosťou ($m = 0,19$) [1], t. j. malým množstvom sacharózy, ktoré pripadá na 1 kg necukru. Invertný cukor je však významnou zložkou trstinových melás, v ktorých sa priemerne nachádza 18—29 % redukujúcich cukrov úzko súvisiacich s rozpustnosťou sacharózy [2].

Z hľadiska vplyvu invertného cukru na rozpustnosť sacharózy možno vo všeobecnosti konštatovať, že zlúčeniny tvoriace hydráty znižujú rozpustnosť sacharózy vo vodnom prostredí v oblasti teplôt, kde je príslušný hydrát stabilný. Bezvodé zlúčeniny naopak zvyšujú rozpustnosť sacharózy s výnimkou D-fruktózy, ktorá pri 30 °C síce kryštalizuje bezvodá, avšak vo vode znižuje v malej miere rozpustnosť sacharózy [3, 4]. Podobne sa konštatovalo, že so vzrastom rozpustnosti látok v roztokoch rastie aj rozpustnosť sacharózy [5, 6].

Rozpustnosť sacharózy v prítomnosti invertného cukru merali T. van der Linden [7], R. F. Jackson a C. G. Silsbee [8] pri 23,15; 30,0 a 50,0 °C (tab. 1). Na základe týchto údajov sa vypočítali príslušné hodnoty rozpustnosti sacharózy od 30 °C do 70 °C v rozmedzí 26—45 % invertného cukru v roztoku [5, 8]. Žiada sa preto stanoviť rozpustnosť sacharózy najmä pri nižších koncentráciách invertného cukru a vypočítať tieto funkcie pri ľubovoľných reálnych teplotách.

Experimentálna časť

Roztok invertného cukru sme pripravili rozpustením kryštalickej bezvodéj α -D-glukózy (Glucosum ČsL 2) a β -D-fruktózy (Lachema) v pomere 1 : 1 v redestilovanej vode. Do roztoku invertného cukru sme pri 20, 30 a 40,0 °C odvažovali kryštalickú sacharózu (Saccharum ČsL 2) podľa hodnôt rozpustnosti sacharózy stanovených A. Herzfeldom [9] a pri 50, 60 a 70,0 °C podľa hodnôt stanovených E. W. Grutom [10] s nadbytkom 15,0 g sacharózy na 100,0 g roztoku.

Najprv sa pripravil takmer nasýtený roztok sacharózy a invertného cukru, do ktorého sa potom pridal zvyšný nadbytok (asi 50 g) sacharózy. Takto sme získali dobre sedimentujúci zvyšok nerozpustenej kryštalickej sacharózy. Rozpúšťanie sacharózy sme indikovali stanovením zmeny indexu lomu roztoku Abbeho refraktometrom Meopta a mera-

Tabuľka 1

Rozpustnosť sacharózy v prítomnosti invertného cukru

Koncentrácia zložiek nasýteného roztoku %		Koncentrácia zložiek nasýteného roztoku %		Koncentrácia zložiek nasýteného roztoku %	
invertný cukor	sacharóza	invertný cukor	sacharóza	invertný cukor	sacharóza
20,0 °C		30,0 °C		60,0 °C	
—	66,62	30,39	45,25 ^b	—	74,24
1,73	65,25	36,90	39,88 ^b	1,49	73,07
3,30	63,92	37,48	39,23 ^a	2,56	72,25
8,05	60,21	41,99	36,44 ^b	6,13	69,22
19,40	51,32	47,02	32,06 ^a	12,43	63,87
26,25	46,13	47,62	31,85 ^a	21,98	56,02
23,15 °C		51,45	29,21 ^b	70,0 °C	
—	67,08	56,37	26,03 ^a	—	76,43
11,90	57,84 ^a	56,62	24,92 ^b	2,34	74,61
25,39	47,31 ^a	63,68	21,18 ^a	11,61	66,70
36,90	38,66 ^a	63,87	20,22 ^b	21,16	58,66
30,0 °C		40,0 °C			
—	68,18	—	70,06		
0,34	67,99	1,55	68,98		
1,01	67,40	3,46	67,29		
1,70	66,68 ^b	7,60	63,85		
3,22	65,43 ^b	14,22	58,55		
3,31	65,59	24,80	50,35		
5,95	63,34	50,0 °C			
8,02	61,57 ^b	—	72,12		
13,38	57,38	1,46	71,01		
14,94	56,32 ^a	2,70	69,95		
15,71	55,73 ^b	6,89	66,46		
21,86	50,97 ^a	11,42	62,81 ^a		
23,21	49,91 ^a	13,54	60,93		
24,46	48,95 ^a	22,65	53,80 ^a		
24,52	48,93 ^a	23,50	52,95		
26,55	47,08	32,32	46,20 ^a		
26,92	47,40 ^b	46,05	35,75 ^a		
28,01	46,36 ^a	57,06	28,18 ^a		

Hodnoty *a* namerali R. F. Jackson a C. G. Silsbee [8].Hodnoty *b* namerali T. van der Linden [7].

Hodnoty bez označenia sú vlastné zistenia.

ním elektrického odporu roztoku pri 20 a 30,0 °C v 30-minútových intervaloch, pri 40 a 50,0 °C v 20-minútových a pri 60 a 70,0 °C v 15-minútových intervaloch.

Roztok s obsahom 29,04 % sacharózy pri 20 °C mal hodnotu pH 6,06, podobne aj roztok o sušine 29,02 % a o zložení 17,86 % sacharózy a 11,16 % invertného cukru (pH 6,04). Hodnoty pH sa stanovili vysokoohmovou sklenenou elektródou na prístroji Metrohm E-353. Prítomnosť D-glukózy a D-fruktózy teda nemení pH roztoku.

Po dosiahnutí hranice nasýtenia sacharózy vo vode sme miešanie zmesi zastavili a pri nezmenenej teplote vodného kúpeľa ($\pm 0,05$ °C) sme kryštáliky sacharózy nechali usadiť. Nad sedimentom sa obvykle za dve hodiny vytvorila vrstva číreho nasýteného roztoku, z ktorej sme odobrali alikvotný podiel na analýzu (tab. 1).

Presnosť pracovného postupu sme overili stanovením rozpustnosti sacharózy vo vode. Pritom sme vzhľadom na vypočítané hodnoty rozpustnosti sacharózy zistili aritmetický stred diferencií $\Delta_A = -0,15$ % [12]. Pri stanovení pyknometrickej sušiny roztokov o známom zložení (do 25 % invertného cukru) sme zistili aritmetický stred diferencií $\Delta_A = -0,07$ % oproti pyknometrickej sušine čistého roztoku sacharózy. Hodnoty pyknometrickej sušiny nasýtených roztokov sacharózy v prítomnosti invertného cukru sme korigovali jednak na presnosť pracovného postupu ($\Delta_A = -0,15$ %), jednak na presnosť analýzy ($\Delta_A = -0,07$ %).

Rozpustený podiel sacharózy v percentách sme vypočítali odpočítaním známeho množstva invertného cukru od príslušnej skorigovanej hodnoty pyknometrickej sušiny nasýteného roztoku.

Vyhodnotenie výsledkov

Vplyv invertného cukru na rozpustnosť sacharózy vo vode možno v prvom priblížení vyjadriť funkciou

$$S = a - bI + cI^2,$$

kde S = koncentrácia sacharózy v %,

I = koncentrácia invertného cukru v %.

Namerané hodnoty S použité na výpočet tejto funkcie sú uvedené v tab. 1. Pri výpočte sme použili vlastné výsledky, ako aj hodnoty, ktoré namerali T. van der Linden [7], R. F. Jackson a C. G. Silsbee [8].

Funkcia

I %			Δ_A
0–26,25	$S_{20} \text{ °C} = 66,62 - 0,8092 I + 0,001 083 I^2 \pm 0,02$ %,		
0–63,87	$S_{30} \text{ °C} = 68,22 - 0,8141 I + 0,001 093 I^2 \pm 0,17$ %,		
0–24,80	$S_{40} \text{ °C} = 70,16 - 0,8407 I + 0,001 677 I^2 \pm 0,04$ %,		
0–57,06	$S_{50} \text{ °C} = 72,22 - 0,8486 I + 0,001 313 I^2 \pm 0,07$ %,		
0–21,98	$S_{60} \text{ °C} = 74,42 - 0,8899 I + 0,002 498 I^2 \pm 0,10$ %,		
0–21,16	$S_{70} \text{ °C} = 76,60 - 0,8857 I + 0,001 936 I^2 \pm 0,12$ %.		

Pri ľubovoľnej reálnej teplote možno rozpustnosť sacharózy S určiť odvodením rovnice na výpočet konštant a , b , c funkcií $S = f(I)$.

Konštantu a určujú hodnoty rozpustnosti bezvodej sacharózy vo vode [12], t. j.

$$a_I = 64,48 + 0,0758 t + 0,001 589 t^2$$

s platnosťou do $+45,7$ °C;

$$a_{II} = 62,64 + 0,1716 t + 0,000\ 364 t^2$$

s platnosťou od 45,7 °C do 89,2 °C;

$$a_{III} = 68,41 + 0,0956 t + 0,000\ 491 t^2$$

s platnosťou nad 89,2 °C.

Konštanty b funkcií $S = f(I)$ sú vyjadrené polynómom druhého stupňa s aritmetickým stredom diferencií hodnôt $\Delta_A = \pm 0,0079$:

$$b = -0,7807 - 0,001\ 02 t + 0,000\ 0093 t^2.$$

Konštanty c funkcií $S = f(I)$ s aritmetickým stredom diferencií hodnôt $\Delta_A = \pm 0,000\ 34$ vyjadruje polynóm druhého stupňa:

$$c = 0,000\ 70 + 0,000\ 0144 t + 0,000\ 000\ 11 t^2,$$

kde t je teplota v °C. Funkcie na výpočet konštant b a c majú platnosť od 10 °C do 80 °C.

Porovnaním vypočítaných hodnôt rozpustnosti sacharózy v prítomnosti invertného cukru s hodnotami, ktoré namerali R. F. Jackson a C. G. Silsbee [8] pri 23,15 °C alebo G. Mantovani a F. Fagioli [11] pri 25,0 °C (tab. 2), sa zistilo, že majú aritmetický stred hodnôt diferencií $\Delta_A = -0,09$ %, resp. $\Delta_A = -0,04$ %. Možno konšta-

Tabuľka 2

Rozpustnosť sacharózy v prítomnosti invertného cukru pri 23,15 a 25,0 °C

Koncentrácia zložiek nasýteného roztoku %			Diferencia vypočítaných a nameraných hodnôt Δ
invertný cukor	sacharóza		
		nameraná	vypočítaná
	23,15 °C [8]		
0,00	—	67,08	
11,90	57,84	57,60	-0,24
25,39	47,31	47,25	-0,06
36,90	38,66	38,68	+0,02
Aritmetický stred hodnôt diferencií $\Delta_A = -0,09$ % $S_{23,15\text{ °C}} = 67,08 - 0,8093 I + 0,001\ 079 I^2$			
	25,0 °C [11]		
0,00	—	67,36	
1,62	66,05	66,05	0,00
3,20	64,81	64,78	-0,05
4,75	63,56	63,53	-0,03
6,27	62,39	62,31	-0,08
Aritmetický stred hodnôt diferencií $\Delta_A = -0,04$ % $S_{25,0\text{ °C}} = 67,36 - 0,8120 I + 0,001\ 115 I^2$			

Tabuľka 3

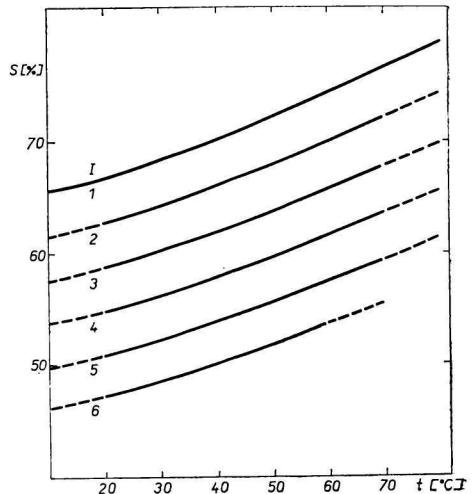
Vypočítaná rozpustnosť sacharózy v prítomnosti invertného cukru v závislosti od teploty

Teplota °C	*10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	*80,0
Invertný cukor % I	Sacharóza % S							
0	65,39	66,62	68,18	70,06	72,12	74,24	76,43	78,69
5	61,46	62,62	64,12	65,91	67,89	69,91	72,00	74,15
10	57,56	58,68	60,11	61,84	63,74	65,68	67,68	69,73
15	53,71	54,78	56,16	57,84	59,68	61,55	63,47	65,44
20	49,90	50,94	52,28	53,91	55,70	57,52	59,37	61,28
25	46,13	47,14	48,45	50,05	51,80	53,58	55,39	
30			44,70		48,00			
35			41,00		44,27			
40			37,36		40,63			
45			33,78		37,07			
50			30,27		33,61			
55			26,82		30,22			
60			23,43					
65			20,09					

* Extrapolované hodnoty.

tovať, že funkcie uspokojivo reprodukujú hodnoty stanovené autormi, ktoré sa však pri výpočtoch neuvažovali.

Podľa rovníc konštant a , b , c funkcií $S = f(I)$ rozpustnosť sacharózy v prítomnosti invertného cukru od 0 % do 25 % pri teplotách od 10 °C do 80 °C v dostatočnej presnosti aproximácie vyjadrujú tieto kvadratické funkcie:



Obr. 1. Vypočítaná rozpustnosť sacharózy v prítomnosti invertného cukru v závislosti od teploty.

Na úsečke: teplota t v °C.

Na poradnici: koncentrácia sacharózy S v %.

I. % invertného cukru; 1. 0 % invertného cukru; 2. 5 % invertného cukru; 3. 10 % invertného cukru; 4. 15 % invertného cukru; 5. 20 % invertného cukru; 6. 25 % invertného cukru.

$$\begin{aligned}
 *S_{10} \text{ } ^\circ\text{C} &= 65,39 - 0,7918I + 0,000\ 852I^2 & I &= 0-25 \%, \\
 S_{20} \text{ } ^\circ\text{C} &= 66,62 - 0,8048I + 0,001\ 029I^2 & I &= 0-25 \%, \\
 S_{30} \text{ } ^\circ\text{C} &= 68,18 - 0,8196I + 0,001\ 228I^2 & I &= 0-65 \%, \\
 S_{40} \text{ } ^\circ\text{C} &= 70,06 - 0,8364I + 0,001\ 449I^2 & I &= 0-25 \%, \\
 S_{50} \text{ } ^\circ\text{C} &= 72,12 - 0,8549I + 0,001\ 692I^2 & I &= 0-55 \%, \\
 S_{60} \text{ } ^\circ\text{C} &= 74,24 - 0,8754I + 0,001\ 957I^2 & I &= 0-25 \%, \\
 S_{70} \text{ } ^\circ\text{C} &= 76,43 - 0,8977I + 0,002\ 244I^2 & I &= 0-25 \%, \\
 *S_{80} \text{ } ^\circ\text{C} &= 78,69 - 0,9218I + 0,002\ 553I^2 & I &= 0-20 \%.
 \end{aligned}$$

Pri riešení funkcií $S = f(I, t)$, ak $S = 0$, t. j. v roztoku bez prítomnosti sacharózy S v intervale teplôt 10–90 °C pri extrapolácii sú ešte reálne korene do teploty 85,5 °C a diskriminant ($b^2 - 4ac$) je kladný. Možno z toho usudzovať, že pri vyššej teplote (nad 85,5 °C) sa v roztoku invertného cukru a sacharózy už prejavujú rozkladné procesy.

Podľa hodnôt v tab. 3, ktoré sú vyjadrené na obr. 1, pri teplotách 10–80 °C znižuje invertný cukor rozpustnosť sacharózy. So vzrastom množstva invertného cukru sa rozpustnosť sacharózy znižuje vzhľadom na jej rozpustnosť vo vode. Pri konštantnom množstve invertného cukru so vzrastom teploty vzrastá rozpustnosť sacharózy, nedosiahne však príslušné hodnoty rozpustnosti sacharózy vo vode.

ВЛИЯНИЕ ИНВЕРСИОННОГО САХАРА НА РАСТВОРИМОСТЬ САХАРОЗЫ

A. Смелик, Й. Вашатко, Ю. Штудницкий

Кафедра химии и технологии сахаридов и пищевых продуктов
Словацкого политехнического института, Братислава

Влияние концентрации инверсионного сахара I на растворимость сахарозы S при различных температурах t описывается эмпирическими функциями $S = f(I)$. Решение квадратной функции для $S = 0$ в интервале температур от 10° до 90° имеет еще реальные корни при температуре 85,5°. При постоянной температуре с повышением концентрации инверсионного сахара понижается растворимость сахарозы. При постоянном количестве инверсионного сахара с повышением температуры возрастает растворимость сахарозы, однако не достигает соответствующей растворимости в воде.

Перевела Т. Диллингерова

THE INFLUENCE OF INVERT SUGAR ON THE SOLUBILITY OF SUCROSE

A. Smelík, J. Vašátko, J. Študnický

Department of Chemistry and Technology of Saccharides and Foodstuffs,
Slovak Technical University, Bratislava

The influence of invert sugar I on the solubility of sucrose S is described at various temperatures t by the empirical functions $S = f(I)$. The solution of the quadratic functions for $S = 0$ in the 10 to 90 °C temperature range has still real roots at 85.5 °C. At constant

* Extrapolované funkcie.

temperature, the solubility of sucrose decreases when the concentration of invert sugar increases. At constant amount of invert sugar, the solubility of sucrose rises with the increasing temperature; nevertheless, the appropriate solubility of sucrose in water is not achieved.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Silin P. M., *Cukoripar* **12**, 12 (1959).
2. Thieme J. G., *Arch. Suikerind. Need. en Nad.-Indië* **34**, No. 27, 50 (1926); **35**, No. 2, 3, 8, 11, 16, 19 (1927).
3. Kelly F. H. C., *J. Appl. Chem. London* **4**, 401 (1954).
4. Zubčenko A. V., *Chlebopek. i kondit. prom.* **7**, No. 4, 7 (1964).
5. Honig P., *Principles of Sugar Technology, II*, 67. Elsevier, Amsterdam 1959.
6. Sokolovskij A. L., *Fyziko-chimičeskije osnovy proizvodstva karameli*, 8. Piščepromizdat, Moskva 1951.
7. Van der Linden T., *Arch. Suikerind. Need. en Nad.-Indië* **27**, 591 (1919).
8. Jackson R. F., Silsbee C. G., *Techn. Papers Bur. of Stand.* **13**, 277 (1924).
9. Herzfeld A., *Z. Ver. deut. Zuckerind.* **42**, 177, 181, 232 (1892).
10. Grut E. W., *Listy cukrovar.* **53**, 53 (1937–1938).
11. Mantovani G., Fagioli F., *Cukoripar* **19**, No. 2, 37 (1966).
12. Vašátko J., Smelík A., Neuvěřejnené výsledky.

Do redakcie došlo 5. 9. 1967

Adresa autorov:

Ing. Andrej Smelík, CSc., akademik prof. Dr. techn. DrSc. Jozef Vašátko, Ing. Dr. techn. Július Študnícký, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín SVŠT, Bratislava, Jánska 1.