

403160



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE _____	_____
SUBCLASE _____	_____

por "PERFECCIONAMIENTOS EN EL PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DE AZUCAR EN LIQUIDOS", a favor de la firma alemana C. SCHLISSMANN KELLEREI-CHEMIE, K.G., y DON HANS REBELEIN, de nacionalidad alemana, respectivamente domiciliados en "Auwiesenstrasse n° 2", 717 SCHWABISCH HALL, y "Zeppelinstrasse n° 33", 87 WÜRZBURG - República Federal Alemana.

Int. Cl.²: G 0 1 N / / C 1 2 G

MEMORIA DESCRIPTIVA

El invento se refiere a perfeccionamientos en el procedimiento para determinar el contenido de azucar en líquidos, especialmente bebidas, mediante la oxidación del azucar con compuestos bivalentes de cobre en un medio alcalino, calentándose la mezcla de la reacción y calculando el contenido de azucar a base del consumo del compuesto de cobre.

5. En la determinación del azucar por medios químicos, se aprovecha la propiedad reductora del azucar o, respectivamente, de sus productos de descomposición en un medio alcalino.



Como agentes oxidantes sirven por lo general complejos alcalinos de cobre, desprendiéndose monóxido de cobre al calor. El proceso es muy complejo, puesto que al actuar un álcali fuerte sobre el azucar bajo calor, se produce una descomposición en partes triples, que casi siempre superan al propio azucar en su acción reductora. La reacción de la oxidación del azucar no discurre por consiguiente estequiomátricamente, por lo que es preciso observar muy estrictamente las condiciones expuestas en las instrucciones de trabajo para obtener, al menos hasta cierto punto, una reproducibilidad. Ahora bien, como en parte no se conocen siquiera todas las condiciones que desempeñan un papel a este respecto, mientras que por otro lado también repercuten en el resultado influencias subjetivas, existe al menos en los sitios en que no se dispone de laboratorios bien instalados, una inseguridad general en cuanto a la exactitud de los resultados de las determinaciones.

El invento se ha propuesto por lo tanto modificar de tal modo la determinación en sí conocida del contenido de azucar mediante oxidación con compuestos bivalentes de cobre, que las diversas condiciones del procedimiento que pueden repercutir en el resultado final queden reducidas a un mínimo, para así poner en mano, tanto del especialista, como también del práctico, un método seguro de determinación.

El invento consiste en que la concentración del cobre en la mezcla de la reacción asciende por lo menos a, aproximadamente, 0.07 moles por litro. Esta concentración es más alta que en las determinaciones de hasta ahora del contenido de azucar conforme a Fehling o Luff. La elevación de la concentración del cobre tiene sorprendentemente como consecuen-

403 160



5. cia un corrimiento de las reacciones que concurren entre sí, a saber, la oxidación de la molécula completa de azúcar y la descomposición de la molécula de azúcar y oxidación de las fracciones producidas, en favor de la oxidación regulada del azúcar, en la que la molécula de azúcar es degradada mediante oxidación, pero sin que se descomponga en fracciones.

10. De acuerdo con el invento es posible por consiguiente hacer que la oxidación del azúcar y con ello la determinación del contenido de azúcar, discurre conforme a un curso estequiométrico de la reacción, en el que un mol de cobre consumido se corresponde con un quinto de mol, igual a 36 gramos de azúcar. En los procedimientos conocidos resultaba, en cambio, que en dependencia del contenido de azúcar en el líquido a analizar, y en dependencia de las diversas condiciones del procedimiento, un mol de cobre correspondía siempre a menos de 36 gramos de azúcar, siendo la cantidad correspondiente de azúcar de, aproximadamente, entre 24 y 32 gramos de azúcar.

15. La concentración de cobre en la mezcla de la reacción oscila ventajosamente, aproximadamente, entre 0,08 y 02, siendo con preferencia, aproximadamente, de 0.1 moles por litro de la mezcla de la reacción.

20. Otra característica preferente del invento consiste en que el contenido hipotético de azúcar en la mezcla de la reacción se mantiene lo más alto posible. El líquido a analizar se encontraba hasta ahora, en la mezcla de la reacción, en una dilución muy fuerte que, en el efecto final, correspondía a una dilución superior a 20 veces. Conforme al invento se ha previsto ahora que los diversos reactivos para la oxidación del azúcar se preparen de tal modo que las soluciones a analizar, en especial bebidas, con un contenido hipotético, aproximado,

25.

30.



de 0 a 30 gramos de azucar por litro, se encuentran presentes en la mezcla de la reacción en una dilución inferior a 15 veces, con preferencia inferior a 10 veces. Líquidos con un contenido más alta de azucar pueden encontrarse en una dilución correspondientemente más fuerte, es decir, que se emplean, por ejemplo, en cantidad menor, o bien se diluyen correspondientemente antes de medirse. También esta elevación de la concentración del azucar en la mezcla de la reacción contribuye sorprendentemente a favorecer una degradación regulada del azucar por oxidación, lo que va unido al mismo tiempo a una represión de la disociación del azucar. Por lo tanto se excluyen también factores de inseguridad mediante la elevación de la concentración del azucar.

En una forma de realización preferente del invento está previsto que la mezcla de la reacción sea calentada en menos de 2 minutos, aproximadamente, con preferencia en menos, aproximadamente, de 1 minuto, hasta la temperatura de la reacción (temperatura de ebullición). También este calentamiento de la mezcla de la reacción, acelerado frente a los métodos de determinación conocidos, favorece la reproducibilidad del método de determinación. Evidentemente se produce ya la disociación del azucar al calentarse la solución alcalina de azucar, mientras que la oxidación regulada del azucar no tiene lugar a velocidad suficiente nada más que en la gama de la temperatura de ebullición. Por lo tanto, si se sobrepasan muy rápidamente las gamas de temperaturas en las que tiene lugar una disociación, entonces se consigue una oxidación regulada del azucar antes de que pueda tener lugar una disociación sustancial o perturbadora del azucar. El tiempo rápido de caldeo se fomenta de manera sencilla por el hecho de mantenerse la mezcla de la reac-



ción dentro de un pequeño volumen. Este pequeño volumen sirve al mismo tiempo para elevar la concentración de los reactivos. Convenientemente se trabaja por lo tanto con un volumen total de la mezcla de la reacción inferior a 50 ml., preferentemente con un volumen comprendido entre alrededor de 10 y 20 ml. La elevación de la concentración del cobre, la elevación de la concentración del azúcar y el tiempo reducido de caldeo, son por consiguiente medidas que se apoyan entre sí para favorecer la oxidación regulada y de curso estequiométrico del azúcar.

Se ha descubierto asimismo que la duración del calentamiento, como condición en la puesta en práctica del procedimiento conforme al invento, no tiene ni mucho menos la importancia que en los otros métodos de determinación. En efecto, la oxidación regulada de las moléculas del azúcar discurre a la temperatura de oxidación en el transcurso de un tiempo muy corto, después de lo cual queda terminada la reacción. Si se sigue entonces calentando todavía durante algún tiempo, no tiene lugar entonces otro consumo más de cobre que pudiera falsear el resultado de la reacción. Por consiguiente queda demostrado por el ejemplo de la duración del calentamiento que gracias a proceder según el invento se reduce el número de las condiciones a observar para alcanzar resultados reproducibles.

El cálculo del contenido de azúcar a base de la reducción de los compuestos bivalentes de cobre en compuestos monovalentes de cobre puede ser realizado entonces de la manera conocida, bien sea determinando la cantidad del compuesto monovalente de cobre producido, o bien determinando el compuesto bivalente de cobre no consumido. Es preferible una determinación titrimétrica mediante la retitración del compuesto biva-



- lente de cobre no consumido. Es preferible una determinación titramétrica mediante la retitración del compuesto bivalente de cobre no consumido, que se lleva a cabo convenientemente mezclando la mezcla de la reacción, una vez fría, con una solución de yoduro potásico, acidulándola y retitrando entonces el yodo precipitado con ayuda de tiosulfato.
- 5.

Otras características del invento se desprenden del ejemplo siguiente para el método de determinación conforme al invento, en combinación con las reivindicaciones.

10. EJEMPLO.

Para la determinación del contenido de azúcar de un vino se emplean las soluciones siguientes:

15.  $Z_1$  = 41,92 gramos de sulfato de cobre ( $.5 H_2O$ ) disueltos en la cantidad precisa de agua destilada para que después de agregar 10.0 ml. de ácido sulfúrico normal a 20 grados centígrados, un matraz de litro quede lleno hasta la marca;
20.  $Z_2$  = 250 gramos de tartrato sódicopotásico (DAB6) disueltos en, aproximadamente, 400 ml. de agua; adición de una solución que contiene 80 gramos de hidróxido sódico en aproximadamente 400 ml. de agua, y carga de las soluciones juntas en un matraz de litro hasta la marca;
25.  $Z_3$  = 300 gramos de yoduro potásico purísimo (DAB7), agregándose 100 ml. de lejía normal, disolviéndose hasta el litro;
- $Z_4$  = ácido sulfúrico al 16%
30.  $Z_5$  = 10 gramos de almidón soluble (DAB7) disueltos mediante ebullición en 500 ml. de agua caliente, mezclándose, después de enfriar, con 500 ml. de agua que



contiene 20 gramos de yoduro potásico y 10 ml. de lejía normal;

5.  $Z_6 = 13,777$  gramos de tiosulfato sódico disueltos al principio en un matraz de litro bajo adición de 50.0 ml. de lejía sódica normal, completándose a 20 grados centígrados hasta la marca del matraz de litro.

10. En un pequeño matraz Erlenmeyer de 200 ml. se vierten con la bureta de precisión 10.0 ml. de la solución  $Z_1$ . Se agregan a ello exactamente 2.0 ml. de vino (eventualmente después de eliminar el ácido carbónico para poder medir exactamente con la pipeta), algunos gramos de piedra pomez (aproximadamente 0,5 gramos), que sirven como piedrecitas para la destilación, y 5.0 ml. de la solución  $Z_2$ . El pequeño matraz Erlenmeyer se coloca sobre un quemador de espejo, y se ajusta un despertador de laboratorio para que suene al cabo de 1 1/2 minutos. A plena potencia de calefacción del quemador de espejo el líquido comienza a hervir al cabo de 45 segundos, aproximadamente, (es decir, que en el transcurso de 45 segundos se ha alcanzado la temperatura de la reacción). Después de transcurrido el tiempo
15. ajustado (1 1/2 minutos) se retira el matraz y se enfría durante unos 2 minutos bajo agua corriente. A continuación, y removiendo, se agregan en el orden de sucesión indicado, 10 ml. de cada una de las soluciones  $Z_3$ ,  $Z_4$  y  $Z_5$ . El yodo precipitado se titula con la solución  $Z_6$ . Hacia el final de la titulación se
20. agrega la solución  $Z_6$  ya únicamente gota a gota, observándose después de la adición de cada gota si el color del líquido, al final casi amarillo cremoso, experimenta todavía un aclarado. Al mismo tiempo se lee en cada caso el nivel de la bureta. El valor leído antes de que una nueva gota ya no originó ningún
25. aclarado más, se considera como el resultado definitivo de la
- 30.



titulación.

Si en la titulación fueron consumidos a ml. de la solución Z<sub>6</sub>, entonces el vino contiene (30.0 - a) gramos de azúcar en un litro.

5. Si el vino contiene azúcar de caña, o sea que tiene que ser invertido, entonces se procede de la manera siguiente:  
50.0 ml. de vino se mezclan en un matraz graduado con 25,0 ml. de ácido clorhídrico 2n y, de la manera usual, se someten a una inversión de 5 minutos a 67 grados centígrados. Después de dejar enfriar se agregan 20,0 ml. de una lejía sódica 2,5n y el matraz graduado se completa, a 20 grados, hasta la marca: el contenido de azúcar obtenido con esta dilución se duplica entonces. Ahora bien, se puede emplear también el doble volumen de esta solución.
- 10.
15. Las diversas soluciones están ajustadas entre sí de tal modo que la gama abarcada es de 0 a 30 gramos por litro. Ahora bien, es mejor no pasar de, aproximadamente, 27,5 a 28 gramos por litro, ya que en el límite extremo superior la concentración efectiva de los iones de cobre ya no basta equilibradamente para garantizar una oxidación al 100%. En soluciones con un contenido de azúcar de más de 27,5 grados se procede por lo tanto convenientemente a llevar a cabo una dilución correspondiente, para que el contenido de azúcar de la solución empleada no sobrepase 28 gramos por litro.
- 20.
25. En el ejemplo anterior se ha empleado para el caldeo de la mezcla de la reacción hasta la temperatura de ebullición, un quemador de espejo. Este tipo de quemadores trabaja, una vez que han permanecido conectados durante algún tiempo, con una potencia de calefacción uniforme. Son por ello excelentemente apropiados para conseguir tiempos de caldeo reproducibles. Es
- 30.



recomendable que antes de la primera determinación quede el quemador de espejo conectado primeramente unos 8 o 10 minutos, para que alcance su plena potencia de calefacción.

5. En el Ejemplo precitado el tiempo de caldeo ascendió a 45 segundos, manteniéndose después todavía la mezcla de la reacción otros 45 segundos a la temperatura de la reacción (también podría haberse mantenido más tiempo a esta temperatura sin que ello influyera en el resultado). Estos tiempos cortos representan una aceleración considerable del tiempo total de determinación en comparación con los métodos conocidos de determinación. El volumen total de la mezcla de la reacción fué de 17 ml. o sea que se eligió considerablemente menor que en los procedimientos conocidos. Además se encuentra el vino, al haberse empleado 2 ml. de vino sin diluir, en una dilución de menos de 10 veces en la mezcla de la reacción. La concentración del cobre fué , aproximadamente, de 0.1 moles por litro.
- 10.
- 15.

- Si bien las concentraciones de cobre y azúcar en la mezcla no eran en el Ejemplo anterior considerablemente más altas que las de los mismos en los procedimientos conocidos, no obstante, esta concentración originó, sorprendentemente, al fin y al cabo 1.8 veces más alta, un transcurso estequiométrico de la reacción que hasta ahora era intrincada. Es evidente que debido a la elevación de las concentraciones de cobre y azúcar, en especial a la del cobre, se forma un complejo azúcar-cobre, que dificulta la disociación del azúcar y/o favorece la oxidación de la molécula de azúcar. A ello se debe también evidentemente que el método conforme al invento es todavía suficientemente exacto, incluso en un contenido pequeño de azúcar en el líquido a analizar, puesto que aquí la alta concentración de cobre (a la vez que un fuerte exceso de cobre) favorece una oxidación rápida
- 20.
- 25.
- 30.

403 160<sup>5</sup> MA



y completa del azucar, sin que anteriormente pueda tener lugar una disociación notable del azucar.

- El curso estequiométrico de la oxidación del azucar aporta también la ventaja, además de la reproducibilidad, de que
5. las soluciones pueden ser ajustadas entre sí con respecto a sus concentraciones, que los valores deseados pueden ser leídos directamente a base de la cantidad de solución consumida. En el Ejemplo anterior se han ajustado las concentraciones de tal modo entre sí, que se puede abarcar la gama más usual de 0 a 28
  10. gramos de azucar por litro. Esto, significa al mismo tiempo una gran simplificación de la lectura y el cálculo, ya que la graduación de la bureta se puede llevar a cabo de tal modo, que en el nivel del menisco se puede leer directamente el contenido de gramos por litro.
  15. Los ensayos comparativos con el método de Luff-Schoorl, ampliamente aplicado, han demostrado que el método rápido conforme al invento, no es en modo alguno inferior a los métodos conocidos en lo que respecta a exactitud, sino que incluso es considerablemente más exacto en muchos casos. De acuerdo con el invento es por consiguiente posible dar unas instrucciones de trabajo sencillas y normalizadas, en las que hay que observar pocas condiciones del procedimiento. Se ha hallado por consiguiente por vez primera un método con cuya ayuda también el práctico, sin previos estudios científicos, puede determinar por si mismo
  20. el azucar teniendo además la seguridad de obtener el mismo valor que en un laboratorio especialista. Ahora bien, también para un laboratorio especializado representa el método de determinación conforme al invento, una simplificación considerable y una posibilidad de racionalización.
  - 25.
-

403 160

25



N O T A

Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana nº P 21 26 054.8, depositada el 26 de Mayo de 1971, y que se declara como nuevo y de propia invención lo que

5. a continuación se reivindica:

10. 1.- Perfeccionamientos en el procedimiento para determinar el contenido de azúcar en líquidos, especialmente en bebidas, mediante la oxidación del azúcar con compuestos bivalentes de cobre en un medio alcalino, calentándose la mezcla de la reacción, c a r a c t e r i z a d o s porque la concentración de cobre en la mezcla de la reacción asciende, por lo menos a, aproximadamente, 0.07 moles por litro.

15. 2.- Perfeccionamientos, de acuerdo con la reivindicación 1, c a r a c t e r i z a d o s porque la concentración de cobre es, aproximadamente, de 0.08 a 0.2, con preferencia de, aproximadamente, 0.1 moles por litro.

20. 3.- Perfeccionamientos, de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, c a r a c t e r i z a d o s porque los líquidos, con un contenido hipotético de 0 a aproximadamente 30 gramos de azúcar por litro, se encuentran en la mezcla de la reacción en una dilución menor de 15 veces, con preferencia menor de 10 veces.

25. 4.- Perfeccionamientos, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones prececentes, c a r a c t e r i z a d o s porque la mezcla de la reacción en menos de unos 2 minutos, preferentemente en menos de un minuto, aproximadamente, hasta la temperatura de la reacción (temperatura de abullición), se caldea.

5.- Perfeccionamientos, de acuerdo con una cualquiera de las

403160



reivindicaciones precedentes, caracterizados porque se trabaja con un volumen total de la mezcla de la reacción inferior a 50 ml., preferentemente con un volumen total de entre 10 y 20 ml. aproximadamente.

- 5. 6.- Perfeccionamientos en el procedimiento para determinar el contenido de azúcar en líquidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 25 de Mayo de 1972.

C. SCHLISSMANN KELLEREI-CHEMIE, K.G.  
HANS REBELEIN.

p. a.

J A I M E I S E R I N

EA

firmado en Madrid