

O KVANTITATIVNÍM STANOVENÍ LIGNINŮ*

KAREL KÜRSCHNER

Lignin představuje naprosto ojedinělý případ nejen v chemii dřeva, nýbrž v celé organické chemii vůbec. Jedná se zde o jednu z nejrozšířenějších organických látek na světě, mluvíme stále o ní v chemii a technologii dřeva, přeměňujeme ji chemicky a vyrábíme z ní četné odvozeniny, neviděli jsme však posud nikdy lignin v čisté formě. Známe jej pouze v izolovaném stavu a víme, že podle všech obsáhlých zkušeností nastávají za izolování vážné a dalekosáhlé změny, takže se obraz původní výchozí zplodiny zcela zkresluje (co do množství, rozpustnosti, tavitelnosti, barvy atd.).

Poměry se komplikují ještě tím, že nelze usuzovat ze směsí, získaných při izolování ligninu (a obsahujících změněný lignin a t. zv. nečistoty) na to, zdali rostlý lignin, „lignin in situ“, je jednotný nebo proměnlivý podle druhu dřevnatělé rostliny, jejího stavu zrání atd.

Jedná se zde zřejmě o *circulus vitiosus*: abychom přesně zjistili vlastnosti původního ligninu v rostlině, musíme chemicky čistou sloučeninu prozkoumat podle zásad organické chemie; abychom získali čistou sloučeninu, musíme ji nepřeměněně izolovat, což při její dokázané citlivosti a lability není možné bez přesné znalosti jejích chemických vlastností.

Množství ligninu v určité dřevnatělé rostlině odhaduje se pouze na základě jedné z četných konvenčních metod stanovení ligninu, jejichž nejistotu podle dosud řečeného není třeba dlouho odvozovat. Často však pozorujeme v chemii dřeva tuto okolnost, že se věda zabírá detaily, kde základní otázky naprosto nejsou řešeny.

Nejoblíbenějším způsobem stanovení ligninu bývá působení 72% - ní kyseliny sírové na dřevnatělou tkáň. Nerozpuštěný zbytek hydrolysy představuje „izolovaný lignin“.

Podobné, ovšem ne tak složité poměry panovaly by při pevně vázané dřevní celuloze, kdyby nám příroda neposkytovala skoro čistou celulosu ve formě bavlny, na které můžeme studovat veškeré vlastnosti čisté sloučeniny.

Za naznačených, velmi nejistých podkladů, vede tedy bilance ligninu k dalekosáhlým nesrovnalostem. Několik těchto nesrovnalostí, o kterých mluvím zevrubně ve své knize *Chemie dřeva*, (Bratislava 1952), buďtež zde uvedeny. Cituji doslovně:

„Naprosto čisté rozdělení ligninů a humusovitých látek, jež současně vznikají rozkladem cukrů, není možné.

Xylosa, jedna — jak vidíme — z nikdy nechybějících stavebních jednotek dřevnatělých stěn buničiny, tvoří za podmínek izolace lig-

* Prednesené na pracovnej konferencii chemických výskumníkov, technikov, zlepšovateľov a novátorov v Banskej Štiavnici v júli 1951.

ninů se silnými kyselinami malá množství nerozpustných tmavých, humusovitých látek.

Přidáme-li nyní k takovému vzorku, v němž máme stanovit lignin, úmyslně další množství xylosy, tu můžeme výtěžek ligninu zvýšit o 50 % původní hodnoty [1].

Je tedy nasnadě myšlenka ukázat, že xylosa, tvořící se současně při izolaci ligninů ze dřeva kyselou hydrolysou pentosanů, se podílí na vzniku nerozpustných látek, „ligninů“.

Značný vliv má také teplota, při níž se gravimetrické stanovení ligninu provádí. K. K ü r s c h n e r [2] dokázal za jinak stejných podmínek izolovat ze žitné slámy při teplotě 50 °C 6-krát více „ligninu“ než při —10 °C.

P. K l a s o n [3] uvádí, že zahuštěná smrková kambialní šťáva nedává sice reakci na lignin, ale působením 66 %-ní kyseliny sírové dává 14 % své sušiny „ligninu“. Tento „lignin“ se vylučuje ve formě známého ligninu, získaného působením kyseliny sírové.

Podle obsahu vody v kyselině, použité k izolaci ligninu, získal T. P l o e t z [4] z lipového dřeva 20,2—25,3 % ligninu, z bezové dřeně 26,8—29,5 % ligninu. V rozpuštěném podíle dřeva lípy našel 17—19 % ligninu, v rozpuštěném podíle dřeva smrku 21—23 % ligninu. Na vysvětlenou této nesrovnalosti se domnívá, že první stupně ligninu přecházejí při zpracování s kyselinou v roztok a potom se převádějí v nerozpustné kondensáty nebo polymeráty.

E. H ä g g l u n d [5] zjistil, že polovinu onoho ligninu, který při krátkém působení vysoce koncentrované kyseliny solné na smrkové dřevo zbývá nerozpuštěn, je možno rozpustit opět HCl za vzniku pentos. Původní filtrát tohoto ligninu naproti tomu dodatečně vylučoval další množství nerozpustného ligninu.

Podle zjištění P. N. O d i n c o v a [6] je možno čtvrtinu smrkového ligninu dodatečně znovu rozpustit v koncentrované kyselině solné při —15 °C.

Tyto zjevy bychom si mohli vysvětlit tak, že sloučenina ligninu s uhlohydrátem se nejprve nerozložena rozpouští a později se hydrolyticky rozkládá [7].

F. R e i f f [8] uvádí tuto zajímavou skutečnost. Jestliže oxydujeme bukové dřevo s ClO₂, potom je možno dřevo, z něhož asi 10 % přešlo do roztoku, úplně rozpustit v 72 %-ní kyselině sírové, aniž vznikne erazenina ligninu. Teprve po zředění a povaření se „lignin“ vysráží.

G. J a y m e [9] při přípravě holocelulosity pomocí chloritanu sodného našel, že rozpuštěné odbourané podíly ligninu obsahují u smrku 7,87 %, u topolu 7,06 % dřeva ve formě uhlohydrátů.

Také G. R a c k y [10] na základě svých bádání o kyselinách ligninsulfonových poukázal na to, že uhlohydráty se podílejí na stavbě ligninů.

F. S c h ů t z a spolupracovníci [11] ukázali, že extrakce bukového dřeva (s konvenčním obsahem ligninu 22,5 %) proudící vodní parou při 120—150 °C přivede v roztok až 45 % dřeva.

Extrakty obsahují methoxyl a mají toto elementární složení C = 45,38%, H = 6,09% a OCH₃ = 3,90%, ležící mezi složením dřeva (C = 49,6%, H = 6,3%, OCH₃ = 6,6%) a složením uhlohydrátů.

Tyto dřevní extrakty dávají při zahřívání s minerálními kyselinami nebo alkáliemi ve vodě nerozpustné látky, jejichž množství i složení je závislé na podmínkách jejich vzniku.

Na základě analýsy obsahu methoxyly a jejich chemického chování jde o ligniny, jejichž výtěžek činí až 32,67% dřeva. Výsledky analýsy: C = 60 — 64,6%, H = 5,82 — 6,4%, OCH₃ = 19,80 — 29,30%.

Zbytek dřeva, vylouženého proudem páry, má ku překvapení totéž elementární složení, jako bukové dřevo před extrakcí parou. Krátkým alkalickým vařením pod tlakem dává dobrý výtěžek buničiny o vysokém obsahu alfacelulosity.

Je jasné, že zjištěný přebytek ligninu musí jít na útraty hemicelulosy.

F. Schütz a spolupracovníci poukazují také na to, že bukové dřevo, jež bylo zahříváno po 20 hod. s vodou v autoklávu na 150 °C, dává při stanovení ligninu nakonec 56% ligninu.

Jak tedy vidíme, existuje celá řada pozorování, jež nasvědčují tomu, že dosavadní názory na ligniny neodpovídají skutečným poměrům ve zdřevnatělé stěně buněčné.

Vlastnosti a výtěžky různých preparátů ligninu, závislé do značné míry na způsobu přípravy, zřetelně ukazují, že působení kyseliny, alkálií a vody na zdřevnatělou tkáň vyvolává zvláště za vyšších teplot kondensace, vedoucí k více méně nerozpustným látkám, jejichž souvislost s původními složkami dřeva není naprosto vysvětlena.

Aby správně znázornil zvláštnost ligninů, jakožto proměnlivých kondensačních zplodin různých složek, tvořících se ve stěně buněčné, připravil nakonec F. Schütz [12] „umělé ligniny“, jež ve srovnání se stavbou známých ligninů mají toto elementární složení:

Lignin	% C	H	% OCH ₃
Smrkový lignin	63 — 67	5,4 — 6,1	14 — 16
Bukový lignin	62 — 64	5,8 — 6,3	19 — 23
Březový lignin	61 — 65	5,5 — 6,2	19 — 22
Umělý lignin z guajakolu + xylosy	67,55	5,60	14,24
Umělý lignin z dimethylpyrogallolu + xylosy	63,81	5,38	20,15

F. Schütz vyzdvihuje, že tyto umělé ligniny dávají „známé odbourávání ligninu na kyselinu vanilinovou dle Kürschnera“.

Je také nasnadě, že značné nesrovnalosti v obsahu ligninu, s nimiž se setkáváme téměř při všech procesech chem. technologií dřeva je nutno vysvětlit zásadními chybami v analýze dřeva.

Nakonec budiž tu ještě vzpomenu dvou v literatuře naprosto přehlížených starších badání zásadního významu, jež rovněž staví nejasnost celé otázky ligninů do ostrého světla.

L. F. Hawley a J. Wiertelak [13] zahřívají jasanové a jedlové dřevo po 2 až 8 dní v autoklávu při 135 °C a analysovali je před zahříváním a po něm. V obou dřevinách došlo ke ztrátě uhlohydrátů, naproti tomu se však zvýšil podíl ligninů. Obsah methoxylů zůstal nezměněn.

K vysvětlení těchto výsledků vystavili L. F. Hawley a E. E. Harris [14] celulosu z jedlového a javorového dřeva jedno-, dvou- a osmidennímu zahřívání v autoklávu při 135 °C.

Potom konvenční stanovení ligninu 72% -ní kyselinou sírovou dalo tyto „hodnoty ligninu“:

Doba zahřívání ve dnech:	Jedlová celulos (s 9% pentosanů)	Javorová celulos (s 20,5% pentosanů)
0	0,3% ligninu	0,3% ligninu
1	8,5%	1,5%
2	15,5%	2,9%
8	70,3%	6,9%

Při otevření autoklávu unikl kysličník uhličitý. Získaný lignin se choval úplně jako izolovaný lignin, jevil na př. ultrafialové absorpční spektra ligninů z tvrdého dřeva a stejné chemické chování — neobsahoval však žádný methoxyl. Při methylaci přijímal méně methoxylu, než odpovídá obyčejnému izolovanému ligninu.

Na základě svých nálezů vytvořili autoři domněnku, že „rozdílnost ligninů způsobuje poměr hexosových jednotek k jednotkám pentosovým.“

Výčet takovýchto nesrovnalostí dal by se ještě značně prodlužovat. Tyto příklady však vystačí, abychom poznali neprůhlednost veškerých podkladů chemie ligninu. Obzvláště ukázaly badání F. Schütze, jak nejasné jsou zde všechny t. zv. skutečnosti.

Jeho práce změnily úplně náš posud poněkud ustálený obraz o ligninech a dokázaly, že musíme velmi přesně rozlišovati mezi rostlým a izolovaným ligninem.

Vedlo by příliš daleko, kdybychom se zde zabývali těmito výzkumy, jež v posledních letech naprosto změnilo obraz celé chemie dřeva.

Z posud řečeného plyne také současně nejistota kvantitativního stanovení ligninu, jež je však náravně důležité k objasnění četných otázek o vzájemné souvislosti složek dřeva. V praxi nehraje stanovení ligninu vlastně žádnou zvláštní roli.

Theoretická důležitost tohoto určení vedla však k velmi značnému počtu kvantitativních stanovení ligninu. Již dlouhá řada těchto postupů naznačuje všeobecně, jak neuspokojivá jsou tato stanovení.

Ostatně se dá tento zjev sledovat ve všech přírodních vědách: čím více postupů existuje, abychom docílili určitého účelu, tím méně tyto pochody vyhovují. Právě nespokojenost s dosavadními metodami dává různým autorům stálý podnět k vymýšlení nových zlepšených způsobů.

Není možno a není také třeba citovati zde veškeré dosavadní analytické postupy k stanovení ligninů, které vždy musely býti více méně konvenční. Odkazují na pěkný přehled L. Kalba, *Rozbor ligninu* [15].

V moderním souhrnu z r. 1950 jmenuje J. R. Gustafson [16] jako nejdůležitější pochody kvantitativního stanovení ligninu postup C. C. Schwalbeho (1938), E. Hägglanda (1939), K. Kürschnera — Wittenbergera (1939) a L. E. Wiseho (1944).

Jaké jsou toho času možnosti, abychom vytvořili způsob analytického určení ligninu, který odpovídá *dnešnímu*, hluboce změněnému stavu vědy o ligninech?

Existují vlastně jen dvě opory pro kvantitativní stanovení ligninu, o nichž je lhostejné, je-li lignin v rostlině přítomen jako alifatická nebo aromatická sloučenina, nebo jako směs či sloučenina obou.

Jsou to dvojné vazby ligninu — ovšem malou částí badatelů občas popírané — a naprosto nesporné methoxylové skupiny, které právě podle definice ligninu představují jeho nejvýznačnější charakteristikum!

Analytické stanovení těchto methoxylových skupin je známo již z prvních začátků chemie ligninu vůbec. O přednostech a nevýhodách kvantitativního stanovení methoxylových skupin ligninu můžeme zásadně říci toto:

Dosavadní metoda spočívá na tom, že se počítá obsah ligninu na základě nalezeného obsahu methoxyly rostlinného materiálu a jen přibližně známého obsahu methoxyly v izolovaném ligninu tohoto materiálu. Při izolování ligninu dochází totiž ke ztrátám určitého podílu slaběji vázaného methoxyly. K. Freudenberg [16a]: Převedení zjištěného methoxyly zdřevnatělého rostlinného materiálu pomocí empirického faktoru na lignin je tedy nepřesné.

Nejistotu způsobuje také, že není přesně známo, zdali rostlina vyrábí ve všech částech tentýž lignin se stejným obsahem methoxyly.

Podle velmi pevné vazby ligninového methyly, která se dá rozštěpit jen značně silnými kyselinami a za vysoké teploty, musíme usuzovat na *etherovou vazbu* methyly v ligninu.

Methoxylové skupiny dřeva neomezují se však jen na ligniny, jak se dříve soudilo. V dřevinách v malém množství dokázané methylpentosany souvisí ovšem podle všeho s ligniny. Vedle nich byly zjištěny jiné methylethery vícecukrů, avšak nepatrného poměrného obsahu.

Obsah konečně ještě přítomného, alkalicky snadno odštěpitelného estermethoxyly pektinu dřevin můžeme snadno stanovit podle T. Felberga [17].

Stanovení methoxyly v ligninech se i dnes ještě provádí podle způsobu S. Zeisela [18]. Tento postup spočívá v rozštěpení etheru

silnou vodnou kyselinou jodovodíkovou (hustoty 1,7, obsahující 57% HJ, vroucí při 127 °C) za vyšší teploty, při čemž se uvolňuje alkyljodid, který můžeme stanovit buď vázkově nebo titračně.

Použití této metody není však možné při izolovaných ligninech, vyráběných alkoholysou, u nich se musí přesně rozlišovat mezi původním obsahem methoxyly a isolačními způsoby získaným alkoxykem. Víme, že ligniny, připravené různými alkoholy, přijaly alkoholům odpovídající alkyly neznámou vazbou, pravděpodobně etherovou nebo acetalovou. Při běžném stanovení methoxyly dle S. Zeisela se odštěpují i tyto alkyly a chybně se počítají jako methoxyl.

Takto byly připraveny ligniny o domněle velmi vysokém obsahu methoxyly, z nichž se opět soudilo na značnou neporušenost ligninu, („primární lignin“ A. Friedricha).

V jiných případech dává Zeiselova metoda příliš nízké výsledky, neboť dochází za určitých pokusných podmínek k pryskyřičnatění a vzniklá pryskyřice může uzavírat značné podíly nepřeměněných látek.

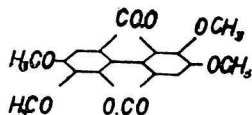
Právě při aromatických kruzích, velmi blízkých koniferylové skupině izolovaného ligninu, se ukázalo číslo methoxyly značně nižší, než by vyžadovalo známé chemické složení těchto sloučenin.

Některé v přírodě rozšířené methylované fenoly nedají se však úplně zmýdelňovat ani s koncentrovanou kyselinou jodovodíkovou (sp. v. = 1,96), protože se při normálním zpracování podle Zeisela jedna methoxylová skupina i za několikahodinového vaření nezmýdelní (J. Herzig).

Koniferin, bezpochyby velmi blízký příbuzný izolovaného smrkového ligninu [18a], vykazuje na př. velmi dobrý souhlas mezi experimentálně nalezenou a vypočtenou hodnotou methoxyly. Ale právě při vaření koniferinu kyselinou jodovodíkovou odštěpuje se vedle pravidelného methyljodidu také ethyljodid (vzniklý nenasyceným vedlejším řetězcem koniferylalkoholu). Souhlas theoretické a prakticky nalezené hodnoty je tedy jen nahodilý.

Je známo, že právě sloučeniny řady pyrokatechinu a floroglucinu vykazují podle S. Zeisela až do 6% alkoxyly méně, přes dobře souhlasné výsledky jejich rozborů.

Že zmýdelňovací účinek silné kyseliny jodovodíkové nevystačí k odštěpení určitých ethermethoxyly, plyne z příkladu kyseliny tetramethylellagové,

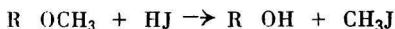


kondensované odvozeniny α -pyronové, jež dává i při 15-hodinovém vaření s nejsilnější kyselinou jodovodíkovou hodnoty o 2% nižší než odpovídá theorii.

Je konečně známo, že kyselina jodovodíková způsobuje v určitých případech i přeskupení původní sloučeniny C-methylovanou sloučeninu.

Na druhé straně je stanovení ligninu pomocí OCH_3 nezávislé na současné přítomnosti flobafenu, proteinů a kutinů. Hodí se proto výborně k určení ligninu v listech, jehlicích konifer atd., kde jsou hydrolytické a oxydační metody naprosto nevhodné.

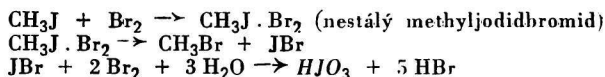
Stanovení methoxylylu podle S. Zeisela probíhá podle rovnice:



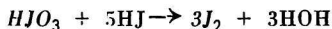
při čemž dává vzniklý methyljodid s alkoholickým dusičnanem stříbrným sraženinu $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgJ}$, která přechází při vypírání vodou v jodid stříbrný.

Nebudeme zde mluvit o četných variacích tohoto postupu, je však třeba, abychom poukázali na mikrozpůsob Vieboeck-Brecher a [19], který K. Kürschner a K. Wittenberger přepracovali na polomikrometodu [20] s navážkami až 50 mg, tedy proveditelnou také za použití obyčejné analytické váhy.

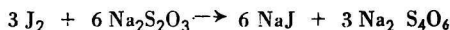
Při tomto postupu se převádí methoxylsloučeniny obvyklým způsobem kvantitativně v methyljodid, který použijeme do roztoku acetátu v kyselině octové, obsahující něco bromu. Pak se zřejmě odehrávají tyto přeměny:



Vypudíme-li přebytečný brom a přidáme pak k roztoku jodid draselný + minerální kyselinu, probíhá tato přeměna:



Vyloučený jod se pak titruje $n/30$ sirnatanem:



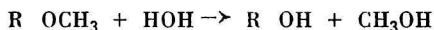
1 cm^3 $n/30$ sirnatanu odpovídá tedy 0,1723 g methoxylylu. Citlivost tohoto postupu je proto velmi značná.

Vanilin (Merck pro analysi), použitý jako vzorová sloučenina s 20,40% OCH_3 , dával prakticky 20,27 až 20,36% OCH_3 .

Veškeré dříve uvedené zdroje chyb se zmenšují, zmýdelňujeme-li ještě intenzivněji. To se podaří, jak jsem dokázal, zmýdelňováním 72%-ní kyselinou sírovou, případně pod tlakem.

Ostatně již v r. 1918 pracoval T. Fellenberg [17] se silnou kyselinou sírovou, destiloval vzniklý methylalkohol, čistil destilát a oxydoval methylalkohol na formaldehyd, který stanovil kolorimetricky podle velmi nepřesného postupu Denigès a.

Idea postupu, námi právě prozkoumávaného, je podobná: z materiálu obsahujícího OCH_3 odštěpíme především kvantitativně methylalkohol silnou kyselinou sírovou:



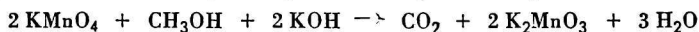
Zdá se býti nasnadě, že lze toto odštěpení zvýšením teploty časově zkrátiti.

Představujeme si postup tak, že navážka spolu s 72 %-ní kyselinou sírovou se dá do vhodné zkumavky, která se pak zataví a zahřívá v kovové rouře na způsob *Carius*e. Vzniklý methylalkohol se opatrně oddestilovává a případně vzniklý methylsulfát se zmydělňuje přísadou KOH do předlohy.

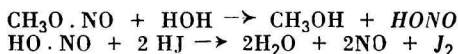
Podle našich pokusů nevzniká při této přeměně ze zdřevnatělých tkání formaldehyd nebo fural, které by samozřejmě při následující oxydaci naprosto změnily výsledky.

Oxydace malých množství methylalkoholu na formaldehyd nebo na kyselinu mravenčí obvykle neprobíhá kvantitativně. Vznikají vždy současně jak formaldehyd, tak kyselina mravenčí, při čemž určitý podíl výchozího methylalkoholu zůstává nezměněn.

Avšak okysličení methylalkoholu v zásaditém prostředí dává dobře reprodukovatelné výsledky. Tato oxydace odpovídá rovnici:



Existuje však také jiná možnost, abychom kvantitativně zjistili methylalkohol, totiž jeho převádění v methylnitrát a stanovení z něho odštěpené kyseliny dusité. Kyselina dusitá (ze sodného dusitanu a kyseliny octové) dává s methylalkoholem methylnitrit, který se vpusťší do roztoku jodidu draselného, obsahujícího kyselinu solnou. Tam se uvolňuje zase kyselina dusitá, která vylučuje z přítomného kaliumjodidu jod, jenž se titruje sirnatanem:



S touto známou přeměnou se již dříve zabýval *W. Ender* [21]. Ale jak dokázali *K. Kürschner* a *K. Wittenberger* [20], nevede tato methodika ke kvantitativnímu stanovení methylalkoholu, protože přeměna neprobíhá — alespoň za použitých podmínek — kvantitativně. Bylo by však chybné zanechatí tento pochod stanovení bez po všimnutí.

Odštěpení methylalkoholu silnou kyselinou sírovou je jednoduchý, rychlý a nenákladný postup, který vylučuje veškeré zdroje chyb jednodušíkové metody.

Kvantitativní zjištění odštěpeného methylalkoholu stejně jednoduchým způsobem se zatím také podařilo. Celkové stanovení OCH_3 skupin bude předmětem následující publikace.

LITERATURA

1. Norman A. G., *Biochemistry of Cellulose*., Oxford 1937, 170.
2. Kürschner K., *Die Zellstofffaser* 33, 51 (1936).
3. Klason P., *Ber.* 62, 635 (1929).
4. Ploetz T., *Cellulosechem.* 18, 49 (1940).
5. Häggglund E., *Ber.* 56, 1866 (1923).
6. Odincov P. N., *Zbl.* 2, 4218 (1936).
7. Friese H., *Ber.* 70, 1072, 1986 (1937).
8. Reiff F., *Angew. Chem.* 60, sešit 3 (1948).
9. Jayme G., *Cellulosechem.* 20, 34 (1942).
10. Racky G., *Papierfabr.* 39, 121 (1941); *Cellulosechem.* 20, 22 (1942).
11. Schütz F. a spolupracovníci, *Cellulosechem.* 21, 35 (1943); 22, 1 (1944); *Angew. Chem.* 60, 63, 115 (1948).
12. Schütz F., *Angew. Chem.* 60, 119 (1948).
13. Hawley L. F., Wiertelak J., *Ind. Eng. Chem.* 23, 184 (1931).
14. Hawley L. F., Harris E. E., *Synthetický lignin; tamže*, 24, 873 (1932).
15. Kalb L., *Analyse des Lignins* v knize G. Klein, *Handbuch der Pflanzenanalyse* III, Wien 1932, 156, 1457.
16. Gustafson G. R., *Paperi ja Pu B* 32, 145, 177 (1950).
- 16a. Freudenberg K. a spolupracovníci, *Ber.* 62, 1814 (1929).
17. Fellenberg T., *Biochem. Z.* 85, 45 (1918).
18. Zeisel S., *Monatsh.* 6, 989 (1885); 7, 406 (1886); *Ber.* 35, 1252 (1902).
- 18a. Viz Kürschner K., „*Zur Chemie der Liginkörper*“ (Stuttgart 1925, nakladatelství F. Enke) a Freundberg a spolupracovníci, *Ber.* 85, 641 (1952).
19. Vieboeck F., Brecher C., *Ber.* 63, 3207 (1930).
20. Kürschner K., Wittenberger K., *Papierfabr.* 37, 165 (1939).
21. Ender W., *Z. ang. Chem.* 47, 227, 257 (1934).