

KOLORIMETRICKÉ STANOVENIE KONEČNÉHO BODU TITRÁCIE TRIESLOVÍN LÖWENTHALOVOU METÓDOU

VLADIMÍR ZITKO

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Pri stanovení trieslovín v potravinách sa najčastejšie používa Löwenthalova metóda [1—8], založená na titrácii roztoku trieslovín manganistanom draselným za prítomnosti indigokarmínu do „zlatožltého sfarbenia“. Paralelne sa robí slepý pokus: titruje sa substrát, z ktorého sú triesloviny odstránené aktívnym uhlím, kožným práškom alebo želatínou. Z rozdielu týchto dvoch titrácií sa množstvo trieslovín vypočíta násobením prepočítavacím koeficientom. Obyčajne sa udáva, že 1 ml 0,1 N roztoku manganistanu draselného odpovedá 4,15 mg tanínu. V prípade iných trieslovín sú tieto hodnoty odlišné [3, 5, 9].

Existuje mnoho obmien podmienok stanovenia. Prehľad niektorých postupov je uvedený v tab. 1.

Tabuľka 1

Objem titrovaného roztoku ml	Koncentrácia KMnO_4 N	Koncentrácia H_2SO_4 N	Roztok indigokarmínu ml		1 ml 0,1 N KMnO_4 = mg tanínu	Literatúra
1000	0,0429	0,05	20	3,0	4,157	[1], [4]
750	0,1000	0,06	25	0,1	4,15 (5,82)'	[2]
750	0,0200	0,06	25	0,5	5,90'' (2,30)'''	[3]
500	0,0160	0,02	5			[5]
750	0,0500	0,06	25	0,5	4,16 (6,4) ¹ (5,82) ²	[6]
1000	0,0429	0,25	20—30	0,3	4,16 (2,08) ³	[7]
750	0,0536	0,09	20	0,5		[7]
1000	0,0576	0,02	20	0,1	3,47	
100	0,1000	0,03	0,7	1,0	4,13	+

pre triesloviny čaju

priemerný faktor trieslovín

''' faktor pre kyselinu galovú

¹ pre triesloviny čaju podľa Shawa

² pre triesloviny čaju podľa Džemuchadzeho

³ pre triesloviny bielych vín

+ podmienky vlastných stanovení

Löwenthalova metóda má mnoho nedostatkov, spôsobených najmä:

1. problematičnosťou „slepého pokusu“ pri odstraňovaní trieslovín v rozličných materiáloch a rozličnými metódami,

2. odlišnými hodnotami koeficientov slúžiacich na prepočet spotreby roztoku manganistanu draselného na množstvo trieslovín pre rozličné triesloviny, resp. ich komponenty,

3. závislosťou spotreby od rýchlosti pridávania činidla, od intenzity miešania a iných faktorov [3],

4. obťažnosťou vizuálneho stanovenia konečného bodu titrácie, definovaného „zlatožltým“ sfarbením [3, 5, 6].

Napriek týmto nedostatkom metóda poskytuje dosť spoľahlivé relatívne hodnoty v prípade, že chyby uvedené pod bodmi 1 a 3 sa eliminujú dodržiavaním konštantných podmienok a zloženie trieslovín v analyzovanom materiáli sa podstatne nemení.

V snahe obísť ťažko zachytiteľný konečný bod titrácie V Kubelka a B. Gložic [3] sledovali možnosti stanovenia trieslovín oxydáciou nadbytkom manganistanu.

C. J. B. Smit, M. A. Joslyn a A. Lukton [5] sa pokúsili o potenciometrické stanovenie konečného bodu, nenašli však nijakú pozoruhodnú zmenu redoxného potenciálu, ktorá by mohla byť základom potenciometrickej indikácie. Spomenutí autori ďalej merali absorpčné spektrá v rozličných fázach titrácie. Zistili, že roztok indigokarmínu má vo viditeľnej oblasti maximum absorpcie pri 610 $m\mu$ a minimum pri 400 $m\mu$. V priebehu titrácie sa maximum znižuje a minimum vyplňuje. V konečnom bode má roztok maximum absorpcie pri 400 $m\mu$. Smit a spolupracovníci usudzujú, že na základe týchto zmien by bolo možné stanovenie konečného bodu.

V práci opísanú vieme presné stanovenie konečného bodu titrácie trieslovín podľa Löwenthala, založené na meraní extinkcie v závislosti od spotreby 0,1 N manganistanu draselného. Súčasne sme preskúmali možnosti titrácie v 100 ml roztoku, čo je oproti doteraz používaným 500—1000 ml výhodnejšie z hľadiska presnosti i pohodlnosti práce.

Experimentálna časť

1. Na stanovenie v čistom systéme sme použili preparát „Gerbsäure rein Pulver DAB 6“, vyrobený VEB Berlin-Chemie, Berlin Adlershof. Použitelnosť metódy v prirodzených systémoch sme sledovali na plánkovej štave. Ostatné použité chemikálie boli preparáty „pro analysi“.

2. Na titráciu sme brali 1—15 ml 0,1 % roztoku tanínu (pri stanovení trieslovín bola plánkova štava zriedená destilovanou vodou v pomere 1 : 1 a pre stanovenia sa bral 1 ml tohto roztoku), 0,7 ml 1 % roztoku indigokarmínu a 2 ml roztoku kyseliny sírovej (8,62 g v 100 ml). Zmes sme dopĺňovali destilovanou vodou na 100 ml. Titrovali sme 0,1 N roztokom manganistanu draselného pridávaným z mikrobyrety o obsahu 3 ml.

3. Titrovalo sa v 100 ml kyvetách na Langeho kolorimetri s interferenčným filtrom IF 465. Na meranie extinkcie sme použili galvanometer „Interflex“ pri citlivosti 1/1. Roztok sme miešali miešadlom poháňaným elektromotorčekom na jednosmerný prúd. Reprodukovateľnosť intenzity miešania bola zaistená ampérmetrom a meniteľným odporom zapojeným do okruhu. Rovnaké podmienky pridávania činidla sa dosiahli kapilárou upevnenou na hrote mikrobyrety. Až do hodnôt extinkcie 0,35—0,30 pridával sa roztok manganistanu úplne otvoreným kohútom, takže výtoková rýchlosť závisela iba od otvoru kapiláry a od výšky stĺpca roztoku v mikrobyrete. Ako ukážeme ďalej, vplyv posledného faktora je zanedbateľný. Za charakteristiku rýchlosti pridávania manganistanu zvolila sa doba výtoku druhej desatiny ml (τ). Ak nie je uvedené ináč, použila sa kapilára s $\tau = 4,4$ sek. (Výška stĺpca 0,1 ml bola 11,5 mm.) Po dosiahnutí uvedených hodnôt extinkcie sa podľa množstva prítomných trieslovín pridávalo 0,01—0,1 ml 0,1 N roztoku KMnO_4 (tak, aby zmeny extinkcie v oblasti lineárneho poklesu boli 0,010—0,020). Extinkcia sa prvýkrát odčítala po jednej minúte, pri ďalších prídavkoch činidla po 30 sekundách.

4. Slepý pokus pri práci na čistých systémoch sa stanovil titráciou samého indigo-karmínu. Triesloviny v plánkovej štave sa odstránili aktívnym uhlím podľa [2].

5. Vizualne titrácie sa robili jednak normálnym postupom [5], jednak v objeme 100 ml. V poslednom prípade sa pri pridávaní titračného činidla postupovalo rovnako ako pri kolorimetrickej titrácii do extinkcie 0,35—0,30 a potom sa po kvapkách dotitrovalo do „zlatožltého“ sfarbenia.

6. pH sa stanovilo sklenou elektródou pH-metrom Křížik s presnosťou $\pm 0,05$ pH.

Výsledky a diskusia

Určenie konečného bodu titrácie

Závislosť extinkcie od ml pridaného roztoku manganistanu draselného v okolí konečného bodu je znázornená na diagrame 1. (Ide o farebný prechod zo zeleného do žltého sfarbenia.) Ako je z diagramu zrejmé, extinkcia najprv lineárne klesá, potom sa pokles spomaľuje, až sa napokon jej hodnota ustáli a už sa ďalšími prídavkami činidla nemení (pri veľkom nadbytku manganistanu hodnoty extinkcie trochu klesajú). Konečný bod je určený priesečníkom priamky, spájajúcej body s lineárnym poklesom extinkcie, s priamkou idúcou bodni s konštantnou extinkciou.

Smernica priamky v oblasti lineárneho poklesu je funkciou koncentrácie trieslovín. S rastúcou koncentráciou jej hodnota klesá a súčasne sa priebeh závislosti extinkcie od ml pridaného manganistanu v bezprostrednom okolí konečného bodu viacej zaobljuje. Uvedená závislosť smernice od koncentrácie trieslovín je dôležitá na určenie najvýhodnejšieho rozsahu koncentrácií. Pri stanovení viacerých bodov na šikmej vetve je jej smernica dostatočne presne určená a možno počítať iba s chybou spôsobenou nesprávnym zmeraním extinkcií na vodorovnej vetve. Niektoré číselné hodnoty, ilustrujúce pomery pri rôznych koncentráciách tanínu, sú uvedené v tab. 2. Pre výpočet možnej chyby sa za základ zvolila chyba v extinkcii 0,005. Z hodnôt uvedených v tab. 2 je zrejmé, ako v dôsledku poklesu smernice šikmej priamky

vzrastá s koncentráciou trieslovín chyba stanovenia. Chyby priemerov paralelných stanovení sa pohybujú okolo hodnôt vypočítaných na základe uvedeného predpokladu, pri vyšších koncentráciách tanínu ich však značne prevyšujú. V ďalšom ukážeme, do akej miery sa v experimentálnych chybách môžu prejaviť chyby v príprave roztoku pre titráciu.

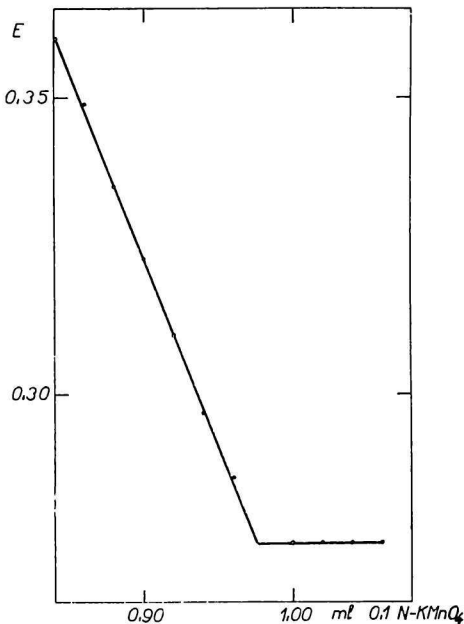


Diagram 1. Závislosť extinkcie od ml 0,1 N-KMnO₄ pri koncentrácii tanínu 2,5 mg/100 ml.

na osi úsečiek: ml 0,1 N-KMnO₄
na osi poradnic: extinkcia za použitia filtra IF 465

Porovnanie reprodukovateľnosti vizuálnej a kolorimetrickej titrácie

Výhody kolorimetrickej titrácie oproti vizuálnej titrácii sú zrejmé z údajov v tab. 3. V riadku „Spotreba“ sú uvedené priemerné spotreby 0,1 N manganistanu pri troch paralelných stanoveniach. Vizuálne titrácie sa vykonali v objeme 100 ml. Reprodukovateľnosť výsledkov je charakterizovaná chybou priemeru. V rámci experimentálnych chýb sú priemerné spotreby pri vizuálnej i kolorimetrickej titrácii rovnaké. Kolorimetrická titrácia je však trikrát presnejšia.

Je potrebné poznamenať, že pri vizuálnej titrácii vo väčších objemoch (500—750 ml), ako sa to normálne v literatúre predpisuje, je rozptyl hodnôt ešte vyšší a chyba priemeru sa pohybuje od 1 % do 5 %.

Pre ucelenie obrazu o reprodukovateľnosti kolorimetrickej a vizuálnej titrácie uvádzame ešte teoretický výpočet možných chýb. Výpočet vychádza z rovnice

$$V = K \cdot T + K_1 \cdot S,$$

kde V = spotreba manganistanu v ml 0,1 N roztoku,

T = množstvo tanínu v mg,

S = množstvo indigokarmínu v ml 1 % roztoku,

K = prepočítavací koeficient: ml 0,1 N roztoku manganistanu/mg tanínu,

K_1 = prepočítavací koeficient: ml 0,1 N roztoku manganistanu/ml 1 % roztoku indigokarmínu.

Pre relatívnu chybu spotreby platí:

$$\delta_v = \frac{1}{V} (K \cdot \alpha_T + K_1 \cdot \alpha_S),$$

kde δ_v je relatívna chyba spotreby, α_T a α_S absolútne chyby T a S . Z experimentálnych údajov stanovené hodnoty prepočítavacích koeficientov sú $K = 0,24$; $K_1 = 0,60$.

Pri dávkovaní roztoku tanínu pipetou s najmenším dielkovaním 0,05 ml možno položiť $\alpha_T = 0,01$ ml. Pri dávkovaní indigokarmínu sa použila pipeta s dielkovaním po 0,01 ml a za α_S možno brať 0,005 ml. Po dosadení a vyjadrení relatívnej chyby spotreby v percentách rovnica prechádza do tvaru

$$\delta_v \% = \frac{0,54}{V}$$

Hodnoty vypočítané na základe tejto rovnice a na základe rovnice $\delta_v / \% = \frac{0,30}{V}$ pre slepý pokus sú uvedené v tab. 3.

V prípade hodnôt získaných kolorimetrickou titráciou sú chyby priemerov menšie než teoretické chyby, čo svedčí o presnosti kolorimetrického vyhodnotenia. Treba pripomenúť, že absolútne chyby v teoretickom výpočte boli zvolené tak, aby bolo možné pokladať výsledok za pravdepodobnú chybu. Chyby priemerov sú väčšie než chyby pravdepodobné. Tento rozdiel je však pre naše účely zanedbateľný.

Vplyv rýchlosti pridávania manganistanu

Pre určenie, do akej miery môže rýchlosť pridávania manganistanu ovplyvniť výsledok stanovenia, vykonali sme sériu titrácií s kapilármi o rozličnom τ (pozri experimentálnu časť, bod 3). Výsledky sú uvedené v tab. 4. Spotreby manganistanu pri slepom pokuse nevykazujú zreteľnú závislosť od τ a možno predpokladať, že v tomto prípade spotreba v sledovaných medziach nezávisí od rýchlosti pridávania činidla. V prípade titrácie 2,5 mg tanínu je spotreba manganistanu pri použití kapiláry s $\tau = 3,3$ sek. o 3,7 % vyššia než spotreba pri použití kapilár s vyšším τ . Tento rozdiel prevyšuje pravdepodobnú experimentálnu chybu.

Tabuľka 2

Koncentrácia tanínu mg/100 ml	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	9,0	11,0	13,0	15,0
Spotreba ml 0,1 N-KMnO ₄	0,418	0,658	0,919	1,128	1,386	1,585	1,885	2,123	2,620	3,129	3,682	4,085
Chyba priemeru %	0,65	0,64	0,46	1,01	1,34	0,02	0,25	0,93	0,57	2,62	3,04	3,11
Zmena extinkcie na 0,1 ml činidla	0,205	0,103	0,072	0,048	0,045	0,036	0,030	0,028	0,022	0,017	0,008	0,009
Chyba v spotrebe pre chybu v extinkcii 0,005 %	0,48	0,76	0,76	0,78	0,79	0,88	0,90	0,85	0,88	0,92	1,71	1,42

Tabuľka 3

Titrácia						
	kolorimetrická			vizuálna		
Koncentrácia tanínu mg/100 ml	0,0	2,5	5,0	0,0	2,5	5,0
Spotreba ml 0,1 N-KMnO ₄	0,377	0,947	1,490	0,380	0,944	1,462
Chyba priemeru %	0,08	0,54	0,32	0,95	1,59	0,92
Teoretická chyba %	0,80	0,57	0,36			

Tabuľka 4

Koncentrácia tanínu mg/100 ml	0,0			2,5		
τ sekundy	3,3	4,4	6,4	3,3	4,4	6,4
Spotreba ml 0,1 N-KMnO ₄	0,381	0,372	0,378	0,962	0,928	0,929
Chyba priemeru %	0,58	0,19	0,18	0,49	0,05	0,67

Vplyv pH prostredia

Z prehľadu rozličných podmienok stanovení, uvedeného v tab. 1, vidieť, že koncentrácia kyseliny sírovej v titrovanom roztoku sa pohybuje od 0,02 N do 0,25 N. Sledovali sme v tomto intervale vplyv koncentrácií kyseliny sírovej na spotrebu manganistanu. Závislosť je graficky znázornená na diagrame 2. Spotreba manganistanu s rastúcou koncentráciou kyseliny sírovej klesá. Hraničným hodnotám uvedenej stupnice koncentrácií odpovedá asi 12 % rozdiel v spotrebách. Spotreba manganistanu pri slepom pokuse nezávisí od okyslenia, a preto sa tieto rozdiely prejavajú na prepočítavacích koeficientoch.

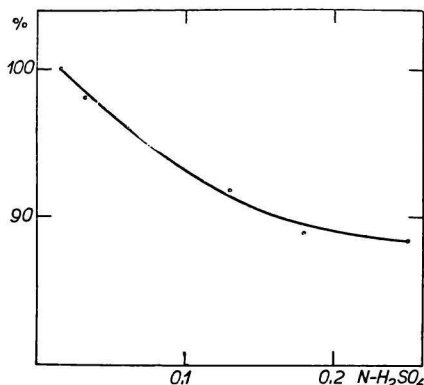


Diagram 2. Závislosť spotreby 0,1 N roztoku manganistanu draselného od koncentrácie kyseliny sírovej.

na osi úsečiek: koncentrácia kyseliny sírovej v normalite

na osi poradníc: spotreba 0,1 N manganistanu draselného v % spotreby pri koncentrácii kyseliny sírovej 0,02 N

Vyšetrili sme ďalej vplyv malých rozdielov v okyslení, aby bolo možné určiť maximálnu chybu, ktorá takto môže vzniknúť. Získané hodnoty sú uvedené v tab. 5. Stanovené rozdiely ležia v rámci experimentálnych chýb.

Tabuľka 5

Roztok H ₂ SO ₄ ml	1,5		2,0		2,5	
Koncentrácia tanínu mg/100 ml	0,0	2,5	0,0	2,5	0,0	2,5
Spotreba ml 0,1 N-KMnO ₄	0,383	0,949	0,382	0,934	0,381	0,936
Chyba priemeru %	0,55	0,57	0,31	0,61	0,16	0,92

Stanovenie závislosti spotreby činidla od koncentrácie tanínu

Sledovali sme interval koncentrácií tanínu od slepého pokusu do 15,0 mg/100 ml. Výsledky sú uvedené v tab. 2. Zistila sa lineárna závislosť, ktorú možno vyjadriť rovnicou

$$V = 0,242 \cdot T + 0,416$$

Pravdepodobná odchýlka od regresnej priamky je 0,0199 ml. Výsledky stanovení pri koncentráciách tanínu väčších než 7,0 mg/100 ml sa pre možnosť pomerne veľkých chýb nebrali do úvahy pri výpočte regresnej priamky. Spotreby manganistanu pri týchto koncentráciách sú vyššie než hodnoty odpovedajúce vypočítanej rovnici. Odchýlky prevyšujú pravdepodobnú chybu a v jednom prípade i chybu na 5 ‰ hranici významnosti. Zvýšenie spotreby manganistanu pri vyšších koncentráciách súhlasí s údajmi iných autorov [3].

Lineárny priebeh závislosti spotreby od koncentrácie tanínu dokazuje, že rozdielna celková doba pridania roztoku manganistanu a zmeny rýchlosti pridávania vyvolané zmenou výšky stĺpca roztoku v byrete nemajú vplyv na spotrebu.

Záver

Použitelnosť opísanej metódy stanovenia konečného bodu v prirodzených systémoch sa sledovala v plánkovej štave. Závislosť extinkcie od prídavku činidla mala rovnaký charakter ako v čistom systéme a paralelné stanovenia poskytovali dokonale reprodukovateľné výsledky.

Súčasný vývoj analytiky trieslovín smeruje k chromatografickému rozdeľeniu rôznorodých zmesí polyfenolických látok prítomných v rastlinnom materiáli a k oddelenému stanoveniu jednotlivých zložiek. Napriek tomu pre mnohé

účely, najmä ak nejde o hlbšie štúdium zmien prebiehajúcich v komplexe polyfenolických látok, postačí titrácia podľa Löwenthala, ktorá pri použití kolorimetrickej indikácie konečného bodu poskytuje dostatočne reprodukovateľné relatívne hodnoty.

Súhrn

Bola vypracovaná kolorimetrická metóda stanovenia konečného bodu titrácie trieslovín podľa Löwenthala. Závislosť extinkcie meranej interferenčným filtrom IF 465 od ml pridaného 0,1 N roztoku manganistanu v okolí konečného bodu (ktoré vizuálne odpovedá prechodu zelená — žltá) má tvar dvoch priamok pretínajúcich sa v konečnom bode. Pred dosiahnutím konečného bodu extinkcia prídavkami manganistanu lineárne klesá, po jeho prekročení sa hodnota extinkcie ďalšími prídavkami činidla nemení. Kolorimetrická indikácia konečného bodu v porovnaní s vizuálnou titráciou poskytuje trikrát vyššiu reprodukovateľnosť výsledkov.

Bol opísaný spôsob zaručujúci reprodukovateľnú rýchlosť pridávania roztoku manganistanu. Ďalej sa sledovala veľkosť chýb, ktoré môžu vzniknúť kolísaním v rýchlosti pridávania činidla a v okyslení. Bola overená lineárna závislosť spotreby od koncentrácie tanínu v intervale 0—7 mg/100 ml. Rovnica uvedenej závislosti je $V = 0,242 \cdot T + 0,416$ (V — ml 0,1 N-KMnO₄; T — mg tanínu).

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЕЧНОЙ ТОЧКИ ТИТРОВАНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ЛЕВЕНТАЛЯ

ВЛАДИМИР ЗИТКО

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Bratislave

Выводы

Разработан колориметрический метод определения конечной точки титрования дубильных веществ по методу Л е в е н т а л я. Зависимость экстинкции измеряемой с интерференционным фильтром IF 465 на мл прибавленного 0,1 N раствора перманганата в близости конечной точки (которая визуально соответствует переходу зеленая-желтая) имеет форму двух прямых линий, пересекающихся в конечной точке. Перед достижением конечной точки экстинкция с прибавлением перманганата линейно понижается, но по ей перевышением величина экстинкции дальнейшими прибавками реактива не изменяется. Колориметрическая индикация конечной точки предоставляет трижды высшую воспроизводимость результатов чем титрование визуальное.

Описан способ обеспечивающий воспроизводительную скорость прибавления раствора перманганата. Дальше была исследована величина ошибок, которая может возникнуть колебанием скорости прибавления реактива и кислотности. Была проверена прямолинейная зависимость расхода на концентрации танина в интервале 0—7 мг/100 мл. Уравнение приведенной зависимости $V = 0,242 \cdot T + 0,416$ (V — мл 0,1 N-KMnO₄; T — мг танина).

Поступило в редакцию 4. 10. 1957 г.

KOLORIMETRISCHE BESTIMMUNG DES ENDPUNKTS DER TITRATION VON GERBSTOFFEN NACH DER LÖWENTHALSCHEN METHODE

VLADIMÍR ZITKO

Abteilung Glycide und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde eine kolorimetrische Methode der Bestimmung des Endpunkts der Titration von Gerbstoffen nach Löwenthal ausgearbeitet. Die Abhängigkeit der Extinktion, gemessen mit dem Interferenzfilter IF 465 auf ml der zugesetzten 0,1 N Permanganatlösung im Gebiete des Endpunkts (welches visuell dem Übergang von grün — gelb entspricht), besitzt die Gestalt zweier Geraden, die sich im Endpunkt schneiden. Vor der Erreichung des Endpunkts sinkt die Extinktion linear mit den Permanganatzusätzen nach Überschreitung dieses Punktes jedoch ändert sich der Wert der Extinktion durch weitere Zusätze des Reagens nicht. Die kolorimetrische Indikation des Endpunkts bietet eine dreimal grössere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegenüber der visuellen Titration.

Es wurde ein Verfahren beschrieben, welches die Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeit des Zusetzens der Permanganatlösung gewährleistet. Ferner wurde die Grösse der Fehler untersucht, welche durch Schwankung in der Geschwindigkeit der Zugabe des Reagens und im Ansäuern entstehen können. Weiter wurde die lineare Abhängigkeit des Verbrauchs von der Tanninkonzentration im Intervall 0—7 mg/100 ml bestätigt. Die Gleichung der angeführten Abhängigkeit lautet $V = 0,242 \cdot T + 0,416$ (V — ml 0,1 N-KMnO₄; T — mg Tannin).

In die Redaktion eingelangt den 4. 10. 1957

LITERATÚRA

1. Cerevitinov F. V., *Chemické složení a fyzikální vlastnosti ovoce a zeleniny*, Praha 1952, 135—137. — 2. Beloserski A. N., Proškurjakow N. I., *Praktikum der Biochemie der Pflanzen*, Berlin 1956, 354—355. — 3. Kubelka V., Gložic B., *Tech. hlídka koželuž.* 24, 10—18, 51—57, 78—82 (1949). — 4. Kwiecinski R., Blaim K., *Przem. Rol. Spoz.* 4, 149—150 (1950). — 5. Smit C. J. B., Joslyn M. A., Lukton A., *Anal. Chem.* 27, 1159—1162 (1955). — 6. Voroncov V. E., *Biochimija čaja*, Moskva 1946, 108—109. — 7. Beythien A., *Laboratoriumsbuch für den Lebensmittelchemiker*, Dresden—Leipzig 1951, 416—417. — 8. Winton A. L., Winton K. B., *The Analysis of Foods*, London—New York 1947, 587. — 9. Zaprometov M. N., *Biochimija* 17, 97—107 (1952).

Došlo do redakcie 4. 10. 1957