

JIRÍ HOSTOMSKÝ, RADISLAV DOMANSKÝ

STANOVENIE KYSELINY MRAVČEJ A OCTOVEJ V ROZTOKOCH Z PREDHYDROLÝZY DREVA*)

Pri odbúrání drevnej hmoty chemickými činidlami vznikajú okrem iných produktov tekavé kyseliny, a to mravčia a octová. Pri tepelnom odbúrání dreva dostaneme kyselinu octovú, ktorá je vždy sprevádzaná kyselinou mravčou v drevnom octe, v jednom z produktov suchej destilácie dreva, ktorého spracovanie patrí k najstarším odvetviám chemickej technológie dreva. Jednou z charakteristických hodnôt drevnej analýzy je Schorgerovo číslo kyseliny octovej (5,3), ktoré udáva množstvo tekavých kyselín, prechádzajúcich do destilátu pri varení dreva so zriedenou kyselinou sírovou koncentrácie 2,5 %.

Podľa novších výskumov pochádzajú tieto kyseliny z formylových a acetylových skupín, viazaných na polyuronidové hemicelulózy v dreve, nakoľko je možné šetrným pôsobením kyslíčnika chloričitého izolovať z dreva všetky polysacharidické složky i s viazaným acetylom (12,6). Acetyl a azda ani formyl nie sú teda viazané v ligníne. Kyselina mravčia sa nachádza v kolísavom pomere ku kyseline octovej, lebo kyselina mravčia je hlavným produktom rozkladu cukrov (13).

Vznik kyseliny octovej a najmä mravčej pri pôsobení chemických činidiel na drevo nebol dosiaľ dostatočne sledovaný, pretože tieto kyseliny neboly dosiaľ technicky využité a spôsob ich stanovenia bol zdĺhavý a ťažký. V našich pokusoch s predhydrolyzou rôznych zdrevnatelých materiálov, bolo potrebné sledovať tieto kyseliny. Pre tieto pokusy sme našli spojením známych analytických metód vhodný spôsob stanovenia kyseliny octovej a mravčej vedľa seba.

Izolácia tekavých kyselín

Technická predhydrolyza dreva sa robí pre odstránenie niektorých ľahko hydrolyzovateľných hemicelulóz a pre nabúrání štruktúry dreva, aby nasledujúcim alkalickým varením zvyšku dreva sa dostala celulóza zvláštnych vlastností. Roztoky obsahujú okrem minerálnej kyseliny ako vlastného hydrolyzačného činidla smes organických látok, uvoľnených a vzniklých z niektorých složiek dreva chemickou zmenou. Kyselinu octovú a mravčiu musíme z tejto smesi izolovať. Robí sa to v analytike dvojakým spôsobom, oddestilovaním s vodou alebo extrakciou s rozpúšťadlom s vodou sa nemiešajúcim.

Destilačný postup

Klasickú destiláciu Freseniovu sme podľa Partanského a Bensaona (10) robili takto:

* Formyl a acetyl ako složky drevnej hmoty 2. sdelenie.

Odpipetujeme 100 ml vzorky, pridáme 50 ml kyseliny fosforečnej (85%) a destilujeme. Destilát zbierame v odmernom valci. Len čo dostaneme 50 ml destilátu, pridáme z deliaceho lievika do destilačnej banky 50 ml destilovanej vody a podobne pokračujeme, až nashromážďame 400 ml destilátu. Vo vlastných pokusoch v súhlase s Bensonom sme dostali do destilátu 98% tekavých kyselín titrovaných priamo v pripravenom vodnom roztoku. Pre prevádzkovú analýzu sulfitového výluhu (2) stačí kyslosť spôsobená kyselinou sírovou, vznikajúcou po titrácii prítomného SO_2 0,1 n chlóraminom T (Na-p-toluensulfochloramidom), ktorý sa pritom rozkladá na kyselinu p-toluensulfonovú a NaCl. Vzorka zriedeného výluhu sa pri destilácii na olejovom kúpeli pri teplote 130—140° odparí do sucha. Len pre výluhy mäkkého varenia dreva sa reguluje kyslosť roztoku pridaním $\text{Ba}(\text{OH})_2$ alebo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na hodnotu $\text{pH} = 2,3 - 2,4$, aby nedošlo k zuhoľnateniu zvyšku nadbytkom kyseliny sírovej. Kyselina mravčia pri tomto spôsobe analýzy sa nestanovuje.

Nakoľko tento spôsob na stanovenie kyseliny mravčej vyžaduje podľa našich pokusov ešte odparenie dosucha po neutralizácii a ďalšiu destiláciu, použili sme ho len v niektorých prípadoch.

Extrakčný postup.

Éterová extrakcia kyseliny octovej, s ktorou nutne prechádza aj kyselina mravčia, dá sa upotrebiť pre analytické stanovenie (4). Vytrepaním desaťnásobným množstvom éteru, na analyzovaný roztok na dvakrát dostane sa 97% týchto kyselín. Éterové podiely obsahujúce vyextrahované kyseliny prevrstvime destilovanou vodou a spoločne titrujeme s použitím fenolovej červenej ako indikátora.

Pri izolácii tekavých kyselín zo sulfitového výluhu pôsobí pri destilačnom spôsobe ťažkosti kysličník siričitý, ktorý uvoľnením prechádza do destilátu. Potom je potrebné stanoviť ho oddelene v časti destilátu, napr. 0,1 n jódom. Pri extrakcii éterom kysličník siričitý do éterovej vrstvy neprechádza.

Odstránenie tekavých látok, ktoré vadia pri stanovení kyseliny mravčej.

Zo stanovenia celkovej kyslosti dostávame súčet ekvivalentov oboch kyselín. Kyselinu octovú priamo nestanovujeme, stačí nám zistiť množstvo kyseliny mravčej. Skúsili sme niekoľko známych spôsobov ich stanovenia. Presnosť výsledkov, dosiahnutých ktorýmkoľvek spôsobom je závislý od toho, ako dôkladne sme izoláciu tekavých kyselín previedli. Do destilátu prechádzajú okrem kyselín aj iné tekavé látky, ktoré hamujú stanovenia kyseliny mravčej, založené na jej oxydácii, najmä manganistanom draselným. Tieto látky sa oxydujú spolu a tým zvyšujú zdanlivý výsledok, takže niekedy touto chybou dosiahneme väčšiu hodnotu podľa spotrebovaného činidla, než odpovedá súčet oboch tekavých kyselín.

Keď chceme metódy založené na uvedených princípoch aplikovať na stanovenie tekavých kyselín v predhydrolyzátoch a výluhoch, musíme

organické látky, sprevádzajúce kyseliny v destiláte, odstrániť. Urobili sme to týmto postupom:

Destilát, obsahujúci tekavé kyseliny a sprevádzajúce látky neutralizujeme na fenolftaleín a znovu destilujeme tým istým spôsobom, ako sme už spomenuli. Oddestilujeme štvornásobný objem kvapaliny za pravidelného dopĺňovania destilovanej vody. Soli tekavých kyselín sú za týchto podmienok disociované elektrolyty a preto ostávajú v destilovanej kvapaline, kým sprevádzajúce látky prechádzajú do destilátu. Bolo by možné postupovať tiež ešte dvojakým spôsobom. Buď neutralizovať pôvodný roztok nadbytkom sódy a odpariť dosucha, alebo prvý destilát po neutralizácii odpariť dosucha. Tieto spôsoby sme zavrhli a odstraňovali sme sprevádzajúce látky uvedeným spôsobom, ktorý navrhuje odparovanie dosucha ako násilnú operáciu.

Roztok, ktorý obsahuje soli tekavých kyselín, znovu okyslíme kyselinou fosforečnou a tekavé kyseliny oddestilujeme. Nevýhodou tohto spôsobu je, že trojnásobná destilácia potrebuje mnoho času. Naproti tomu nie sú obavy, že prudkým varom je strhávaná aj kyselina fosforečná, ako napr. pri destilácii pod vakuom.

Podmienky pre spôsoby stanovenia kyseliny octovej a mravčej vedľa seba po izolácii.

Organické kyseliny patria alebo do skupiny kyselín slabých, ktoré môžeme titrovať na fenolftaleín silnými zásadami, alebo do skupiny kyselín veľmi slabých, ktoré sa vôbec nedajú acidimetricky stanoviť. Len výnimočne je možné titrovať napr. kyseliny sulfonové, kyselinu dichlóroctovú a trichlóroctovú ako silné kyseliny na metyloranž. Kyselina octová a mravčia sú kyseliny stredne slabé s disociačnými konštantami $K \text{ CH}_3\text{COOH} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ a $K \text{ HCOOH} = 1,77 \cdot 10^{-4}$. Podľa disociačnej konštanty je kyselina mravčia asi desať ráz tak silná ako kyselina octová, avšak to nestačí, aby sa dali titrovať vedľa seba na dva rôzne indikátory, dávajúce zmenu farby pre každú z nich.

Všetky metódy pre stanovenie kyseliny octovej a mravčej vedľa seba sú založené na ich rozdielnom chovaní sa k oxidačným činidlám. Kyselina octová je stála oproti väčšine oxydovadiel, kým kyselina mravčia sa oxydovadlami ľahko rozkladá na kyslíčnik uhličitý a vodu. Stačí teda stanoviť titráciou na fenolftaleín súčet ekvivalentov oboch kyselín a potom oxydačne určiť kyselinu mravčiu, alebo v druhom podieli určiť kyselinu octovú alebo produkty oxydácie kyseliny mravčej.

Namiesto fenolftaleínu môžeme pri acidimetrickom stanovení kyseliny octovej a mravčej použiť fenolovú červenú ako indikátor, ktorá má istú výhodu pred fenolftaleínom. Interval premeny fenolftaleínu je pri pH 8,0—10, kým fenolovej červenej je pri pH 6,8—8,0, následkom čoho je fenolová červená vhodný indikátor pre titráciu stredne slabých kyselín, ktorý je pritom necitlivý na slabé kyseliny, najmä kyselinu uhličitú, resp. CO_2 .

Preskúšanie starších spôsobov.

Preskúšali sme niektoré vybrané metódy z literatúry pre našu potrebu. Oxydáciu kyseliny mravčej so stanovením nespotrebovaného manganistanu draselného jodometricky (8) sme previedli takto:

Odpipetujeme 10—20 ml vzorky s obsahom približne $\frac{1}{2}$ % kyseliny mravčej. Keď je obsah kyseliny mravčej vyšší, berieme menšie množstvo vzorky. Pridáme nadbytok roztoku 0,1n KMnO_4 , obyčajne postačí 100 ml, alkalizujeme 2 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ a zohrievame na vodnom kúpeli 25 min. so spätným chladičom, pričom sa časť manganistanu spotrebuje na oxydáciu. Po schladení zriedime 25 ml vody, okyslíme 25 ml zriedenou H_2SO_4 a pridáme 1—2 g KJ. Uvoľnený jód titrujeme 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 1 ml 0,1 n KMnO_4 odpovedá empiricky 0,00230 g HCOH. Pri preskúšaní sme našli 96,5% pôvodného množstva 0,0616 g kyseliny mravčej.

Aby sme sa obišli bez jodidu draselného, stanovili sme nadbytok manganistanu draselného 0,1 n roztokom Mohrovej soli v nadbytku a prebytok sme titrovali 0,1 n manganistanom (3). Našli sme 95% pôvodného množstva 0,0616 g kyseliny mravčej (3). Podmienkou pre túto oxydačnú metódu je odstránenie sprevádzajúcich oxydovateľných látok.

Spôsob analýzy, ktorý je založený na oxydácii kyseliny mravčej kyselinou chrómovou (9) s oddestilovaním kyseliny octovej, sme nepoužili, nakoľko sa hodí len pre väčšie množstvo kyseliny mravčej v pomere ku kyseline octovej.

Pokúsili sme sa oxydovať kyselinu mravčiu peroxydom vodíka, avšak bezvýsledne.

V súpise analytických metód pre sulfitové výluhy je uvedená metóda oxydácie kyseliny mravčej kyslíčnikom ortuťnatým (10) s titráciou ostávajúcej kyseliny octovej.

Pri skúšaní tohto stanovenia sa však nedala titrácia previesť, lebo sa rozpustená ortuťnatá soľ redukovala po povarení 10 min. so spät. chladičom na soľ ortuťnú, z ktorej sa pri titrácii srážal čierny hydroxyd ortuťnatý. Farebný prechod fenolftaleínu nebol zreteľný. Pokus o prevedenie ortuti do rôznych komplexov bol bezvýsledný. Až keď sme pred titrovaním jednomocnú ortuť oxydovali nadbytkom 5 ml 30 % H_2O_2 , ktorý sme rozrušili zohriatím, mohli sme titráciu previesť. Pri preskúšaní sme našli okrem 0,060 g kyseliny octovej 97,8% pôvodného množstva 0,0616 g kyseliny mravčej.

Pri tomto stanovení nevadí prítomnosť sprevádzajúcich organických látok, nakoľko nezisťujeme množstvo spotrebovaného oxydovadla. Farebný prechod však nie je tak dobre viditeľný, ako je žiadúce pre presné stanovenie.

Nový spôsob stanovenia kyseliny mravčej.

Konečne sa dá použiť na stanovenie kyseliny mravčej jej oxydácia chloridom ortuťnatým. Podmienky tejto oxydácie boli presne zistené (1) a preto sme túto metódu zvolili za základ nášho stanovenia. Oxydácia sa

Tabuľka I.

Stanovenie kyseliny mravčej a octovej, podmienky oxy dácie kyseliny

Č.	Materiál	Pomer objemu roztoku k váhe materiálu 1/kg	roztoku Množstvo		Celková kyslosť destilátu ml 0.1 n NaOH	Tit. 0.1 n Hg(NO ₃) ₂ ml
			k destilácii, ml	k titrácii, ml		
1	Pripravené smiešané kyseliny: mravčia 1.233 g/l HCOOH octová 4.782 g/l CH ₃ COOH	—	—	25	26.65	14.08
2	dtto, opakované	—	—	25	26.65	14.02
3	dtto, po destilácii	—	25	25 ⁺	26.10	13.50
4	dtto, po extrakcii	—	25	25 ⁺	26.50	13.75
5	Predhydrolyzát bukového dreva, 2.5% H ₂ SO ₄	3.69	10	25	19.07	3.65
6	2.5% H ₂ SO ₄ , 105°, 1 hod. dtto, opakované	3.69	20	50	38.14	7.32
7	Po druhý raz užitý hydrolyzát (83% z 3.30 l/kg) po dvoch za čas idúcich hydrolyz bukového dreva, obidvakrát 2.5% H ₂ SO ₄ , 95°, 3 hod.	1.94	20	25 ⁺	85.0	11.56
8	dtto opakované	1.94	20	25 ⁺	85.0	10.98
9	Predhydrolyzát bukového dreva 1% HCl, 110°, 1 hod.	3.20	25	25 ⁺	53.9	9.36
10	Predhydrolyzát bukového dreva 1.27% H ₂ SO ₄ , 110°, 1 hod.	3.25	10	25	22.89	4.98
11	Predhydrolyzát bukového dreva 2.5% H ₂ SO ₄ , 95°, 2 hod.	3.25	10	25	31.07	5.38
12	Predhydrolyzát bukového dreva 5% H ₂ SO ₄ , 95°, 2 hod.	3.12	10	25	32.01	4.23
13	Predhydrolyzát bukového dreva 5% H ₂ SO ₄ , 105°, 1 hod.	3.32	10	25	25.68	5.08
14	Predhydrolyzát zemiakovej vňati, 1.06% HCl, 83°, 2½ hod.	5.29	20	50	15.56	3.44
15	Predhydrolyzát bukového dreva, 1.772 g podľa Shorgera (2.5% H ₂ SO ₄ , 100°, 3 hod.)	—	—	—	12.5	2.7

* Neutrálny roztok po titrácii kyselín bol zahustený odparením.

mravčej podľa Auerbacha a Zieglera, (1), stanovenie Cl' podľa Votočka.

Korekcia podľa slepého pokusu ml 0.1 n Hg(NO ₃) ₂	Nájdene v roztoku k destilácii		Nájdene na pôvodný materiál		Poznámka
	kyseliny mravčej g/l HCOOH	kyseliny octovej g/l CH ₃ COOH	kyseliny mravčej % HCOOH	kyseliny octovej % CH ₃ COOH	
0.5	1.249	4.77	—	—	Pripravená smes kyselín titrovaná priamo
0.5	1.243	4.77	—	—	2. diel tej istej smesi
0.5	1.196	4.72	—	—	3. diel tej istej smesi s H ₃ PO ₄ a predestilovaný podľa Partánskeho (10)
0.5	1.219	4.74	—	—	4. diel tej istej smesi extrahovaný éterom podľa Doeringa (4)
0.5	0.714	10.48	0.267	3.47	Po destilácii (10)
1.0	0.728	10.48	0.268	3.47	Použitý ten istý destilát ako vyššie.
0.38	1.28	23.8	0.248	4.62	Na prípravu roztoku pre druhú predhydrolyzu bol užitý zvyšok predhydrolyzáta a práca voda bola upravená koncentráciou H ₂ SO ₄ . Pomer objemu druhého hydrolyzáta k váhe dreva boj
0.38	1.23	23.9	0.239	4.64	1.94 = $\frac{3.30 + 3.30(1 - 0.83)}{2}$ obidve stanovenia po destilácii (10)
0.38	0.825	11.86	0.26	5.80	Po destilácii (10)
0.38	1.05	12.35	0.34	4.03	Po destilácii (10)
0.38	1.15	17.14	0.37	5.65	Po extrakcii (4)
0.38	0.885	18.05	0.28	5.78	Po extrakcii (4)
0.38	1.08	13.99	0.36	4.64	Po destilácii (10)
0.50	0.338	4.23	0.18	2.23	Po destilácii (10)
0.38	—	—	0.302	3.84	Analytické stanovenie podľa Schorgera ako aj destilácia

robí v prostredí regulovanom prídavkom 3 g octanu sódného na 50—100 ml objemu s 12-násobným prebytkom chloridu ortuťnatého, okrem množstva 12 mg HgCl_2 na každý ml roztoku. Reakcia prebieha podľa rovnice



Podľa tejto rovnice sa môže vylúčené množstvo nerozpustného chloridu ortuťnatého sfiltrovať a zväžiť, alebo sa môže acidimetricky stanoviť vzniklý ekvivalent kyseliny soľnej. Pri oxydácii kyseliny mravčej podľa uvedenej rovnice však vznikajú dva ekvivalenty chloridového iónu, lebo ortuť sa odstráni z roztoku ako nerozpustný HgCl a vzniklé slúčeniny NaCl a HCl sú disociované, na rozdiel od HgCl_2 v prebytku, ktorý nie je disociovaný. Našli sme, že množstvo kyseliny mravčej sa dá zistiť stanovením dvojnásobného ekvivalentu chloridového iónu merkurimetrickou metódou Votočkovou (11,7). Podmienkou je, že všetky použité činidlá nesmú obsahovať disociovaný chloridový ión. Titruje sa roztokom, ktorý obsahuje ión disociovanej dvojmocenej ortuti, napr. roztokom dusičnanu ortuťnatého, ktorý s disociovaným chloridovým iónom dáva nedisociovaný chlorid ortuťnatý. Indikátorom ku koncu reakcie je nitroprusid sódny, ktorý tvorí s disociovanou ortuťou zreteľný biely zákal.

Tento praktický postup sa nám osvedčil:

Odpipetujeme 20 ml roztoku, neutralizujeme na fenolftalein, čo môže byť prevedené ako stanovenie oboch kyselín, pridáme 3 g octanu sódného, 1 ml 0,1n kyseliny octovej, 18 ml 5% roztoku HgCl_2 a zahrievame na vodnom kúpeli so spätným chladičom za čas 2 hod. Potom schladíme, sfiltrujeme cez sklenený filter, srazeninu premyjeme, filtrát okyslíme 2,5 ml konc. kyseliny dusičnej, pridáme niekoľko kryštálov nitroprusidu sódného a titrujeme roztokom $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nastaveným na 0,1 n NaCl podľa Votočka. Na obsah chloridu v chemických činidlách sa zavedie korekcia prevedením slepeho pokusu s vodou namiesto roztoku obsahujúceho kyselinu mravčiu raz pre rad pokusov. U nás činila 0,38 — 0,5 ml. Korigovaný titer sa delí dvoma a tým dostaneme titer kyseliny mravčej.

Chlorid ortuťnatý je slabšie oxydovadlo ako manganistan a preto ostávajú mnohé látky, ktoré manganistan redukovujú, chloridom ortuťnatým nezmenené. Preto sme nenašli rozdiel vo výsledkoch stanovení po jednej destilácii a po dvojakej destilácii s odstránením tekavých látok vyváraním prvého neutralizovaného destilátu.

Výsledky analýz uvádzame v tabuľke I. ako príklady, z ktorých je zrejma reprodukovateľnosť metódy na opakovaných stanoveniach, napr. č. 1 a 2, 5 a 6, 7 a 8.

Okrem stanovenia po destilácii sme urobili stanovenie kyseliny mravčej aj po extrakcii tekavých kyselín éterom podľa Doeringa (4) a zistili, že sa extrahuje úplne. Preto sme použili tento spôsob v niektorých prípadoch, ako je udané pod č. 4, 11 a 12 v tabuľke I.

Z á v e r .

1. Na analýzu kyseliny mravčej spolu s kyselinou octovou po predestilovaní bola použitá oxydácia kyseliny mravčej s chloridom ortuťnatým. Množstvo kyseliny mravčej bolo nájdené podľa vzniklého dvojnásobného ekvivalentu chlóru v stave disociácie, ktorý bol titrovaný podľa Votočka roztokom disociovej soli Hg^{++} s indikátorom nitroprusidom.

2. Kyselina mravčia sa extrahuje éterom spolu s kyselinou octovou za podmienok stanovenia podľa Doehringa (4) a možno ju stanoviť postupom podľa 1.

*Ústav chemickej technológie dreva
Slovenskej vysokej školy technickej.*

Выводы.

Ю. Гостомски, Р. Домански: Определение муравьиной и уксусной кислот в растворах из предварительного гидролиза дерева.

1. Для анализа муравьиной кислоты совместно с уксусной кислотой после перегонки применялась оксидация муравьиной кислоты хлористой ртутью (2). Количество муравьиной кислоты находилось по полученном удвоенном эквиваленте хлора который был титрован по Вотоцкеу раствором диссоциированной соли Hg^{++} с нитропруссидом в качестве и индикатора.

2. Муравьинную кислоту акстрегируют эфиром совместно с уксусной кислотой в условиях определения по Дерингу (4) и можно определить её указанным способом.

J I Ř Í H O S T O M S K Ý , R A D I S L A V D O M A N S K Ý

BESTIMMUNG DER AMEISEN- UND ESSIGSÄURE IN HOLZVORHYDROLYSE-LÖSUNGEN.

Z u s a m m e n f a s s u n g .

1. Zur Analyse von Ameisensäure im Gegenwart von Essigsäure nach dem abdestillieren wurde die Oxydation der Ameisensäure mit Quecksilberchlorid verwendet. Die Ameisensäuremenge ergibt sich aus dem im Zustande der Dissoziation entstandenen zweifachen Chloräquivalent, welches nach Votoček mit einer Lösung des dissoziierten Salzes von Hg^{++} mit Nitroprussid als Indikator titriert wurde.

2. Die Ameisensäure wird mit Ether gemeinsam mit der Essigsäure nach Döhrings (4) Bestimmungsbedingungen extrahiert und kann nach Methode 1 bestimmt werden.

*Aus dem Institut für chemische Technologie
des Holzes der Slowakischen technischen Hochschule.*

LITERATÚRA

1. Auerbach, Ziegler, Zeitschrift f. physik. Chem. 103, 161 (1923) podľa Lunge-Berl, Untersuchungsmethoden, 7. vyd. III, 764.
2. Braun K., Krause G., Papier, 4, 49 (1950).
3. Dorée Ch., Methods of Cellulose Chemistry, 2. vyd. 1947, 449-450.
4. Doering H., Papierfabrikant, 41, 215 (1943).
5. Hägglund E., Holzchemie, 2. vyd. 1938, 244.
6. Hägglund E., l. c., 242.
7. Jureček M., Organická analýza, 138, s udaním literatúry.
8. Lieben, Monatshefte f. Chem., 14, 746 (1893) podľa Lunge-Berl, Untersuchungsmethoden, 8. vyd. V., 1454.
9. Macnair, Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 398 (1888) tiež podľa L. B.
10. Partansky, Benson, Paper Trade J., 102, Tappi S. 83 (1936).
11. Tomíček O., Odmerná analýza, 306.
12. Wise L. E., Wood Chemistry, 571 (1946).
13. Wise L. E., l. c., 780.