

CHARAKTERISTIKA CHLÓRU V CHLÓRLIGNÍNOCH (I)

JÁN POLČIN

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

Určiť spôsob, akým je chlór naviazaný na lignín, nie je ľahkou úlohou, pretože lignín je látka makromolekulová, o ktorej zatiaľ vieme, že sa skladá prevažne z fenypropánových stavebných jednotiek. Tieto fenypropánové stavebné jednotky sú rozlične navzájom pospájané a obsahujú viaceré druhy funkčných skupín (metoxylové, fenolické, alifatické hydroxylové skupiny, pravdepodobne aj karbonyly, dvojité väzby a pod.), pravda, nie s úplne presne známym rozmiestnením (s výnimkou metoxylových a fenolických skupín). A práve tieto funkčné skupiny a ich poloha sú rozhodujúcimi činiteľmi, ktorí riadia vstup halogénu do molekuly a dávajú celkový charakter vznikajúcej väzbe vzhľadom na jej reaktivitu.

V literatúre sú zmienky o tom, že chlór nie je v týchto produktoch viazaný jednotným spôsobom. Napríklad Rassow a Zickmann [2] zistili, že pri varení smrekového soľnokyselinového brómlignínu sa z 30 % Br odštiepilo 9 %. Fuchs [3] zistil, že pôsobením 5 % octanu sodného na brómované ligníny sa odštiepuje až 2/3 brómu. Iní autori, ako Žerebov [1], Sarkar [4], Friedrich a Pelikan [5], Harris, Sherrard a Mitschel [6], Hilpert [7], Jansen a Bain [8] a i., spozorovali, že pri pôsobení zriedených lúhov na rozličné druhy chlórovaných a brómovaných lignínov nastáva čiastočné odštiepovanie halogénu. Všetky tieto zistenia poukazujú na to, že za týchto podmienok odštiepovaný halogén je viazaný na alifatický reťazec. Naproti tomu práce W. Lautscha a G. Piazzola [9], K. Kratzla [10] a N. N. Šoriginovej [11], ktorým sa podarilo z brómovaných lignínov izolovať brómvanilín, resp. chlórvanilín, poukazujú, že aspoň časť halogénu sa viaže na aromatickom jadre lignínu. Šoriginová a Kolotovová [12] sledovali odštiepovanie chlóru v chlórovaných soľnokyselinových lignínoch jedn hodinovým varom s vodou a 5 % lúhom pri 100, 150 a 180 °C. Zistili, že čím drastickéjšie sú reakčné podmienky, tým viacej chlóru sa odštiepilo. Predpokladajú, že ľahko sa odštiepujúci chlór je viazaný na uhlíku s éterickým kyslíkom. Súčasne s odštiepaním chlóru sledovali aj zmeny v obsahu hydroxylových, karbonylových a karboxylových skupín.

Pri svojich pokusoch sme vychádzali jednak z doteraz známych údajov o chlórovaných lignínoch, jednak z predchádzajúcich vlastných prác [13]. Pritom sme sledovali predovšetkým reakčnú kinetiku odštiepovania chlóru za rozličných podmienok. V prvej časti práce uvádzame výsledky pôsobenia vody a roztoku uhličitanu sodného, v druhej časti, ktorú uverejníme neskoršie, uvedieme výsledky pôsobenia lúhu, amoniaku a dusičnanu strieborného. Pri

zhodnotení výsledkov na základe známych poznatkov organickej chémie možno predpokladať, že v chlórovaných ľignínoch je chlór viazaný jednak na alifatický reťazec, jednak na aromatické jadro, pričom väzba chlóru alifatickým spôsobom je aspoň dvojakého až trojakého druhu. Okrem toho chlórľigníny vždy obsahujú väčšie alebo menšie množstvo voľného chlorovodíka.

Na pokusy sme používali predovšetkým chlórovaný AS-ľignín (označovaný v tabuľkách skratkou ClL) [14, 15] a chlórovanú ľignínsulfónovú kyselinu.

Experimentálna časť

1. Vplyv vody na ClL

Ak sa chlórované AS-ľigníny (prípadne aj iné druhy chlórovaných ľignínov) suspendujú v studenej vode, možno v suspenzii dokázať dusičnanom strieborným väčšie alebo menšie množstvo chlóru, resp. chlorovodíka. Toto množstvo pri rovnakej vzorke ostáva v rozmedzí 0—20 °C a pri pôsobení vody 5—60 minút približne rovnaké. Tak isto prítomnosť kyselín nijako podstatne neovplyvnila výsledok (tab. 1). Ak tieto výsledky porovnáme s benzylchloridom, t. j. s látkou s pomerne veľmi labilným chlórom na α -uhlíku, vidíme, že za týchto podmienok pri benzylchloride zostáva chlór zachovaný.

Tabuľka 1

látka	reakčné podmienky	% odštiepeného Cl, počítané na látku
ClL (celkový obsah Cl = 21,5 %)	0,2 g ClL v 100 ml H ₂ O, stálo 5 minút pri 20—25 °C	2,0
	ako predošlé, ale stálo 60 minút	1,9
	ako predošlé, ale pridané ešte 1 ml H ₂ SO ₄ (1 : 5)	2,0
	1 g ClL + 20 ml H ₂ O, varené 1 hodinu	4,9
benzylchlorid (celkový obsah Cl = 28,0 %)	0,2 g benzylchloridu + 20 ml H ₂ O, stálo 1 hodinu pri 20 °C	0,0
	ako predošlé, ale pridané ešte 1 ml H ₂ SO ₄ (1 : 5)	0,0
	ako predošlé, ale varilo sa 1 hodinu pri 100 °C	16,9

Poznámka:

Stanovenie Cl sa vykonalo potenciometrickou titráciou 0,1 N-AgNO₃.

Tabuľka 2

látka	pôvodný obsah Cl v %	reakčná teplota v °C			
		0	20	50	100
		% odštiepeného Cl počítané na látku			
ClL	21,50	1,9	1,9	2,2	4,9
benzylchlorid	28,01	0,0	0,0	10,2	20,6

Poznámka:

Reakčné podmienky: 1 g ClL, resp. 0,2 g benzylchloridu (zo zásobného roztoku v dio-xáne) sa suspendovalo v 20 ml vody a nechalo sa za občasného pomiešania stáť jednu hodinu pri 0—100 °C (pri 50 a 100 °C pod spätným chladičom). Potom sa suspenzia vytemperovala na 20 °C, okyslila kvapkou zriedenej H₂SO₄ a titrovala sa potenciometricky 0,1 N-AgNO₃.

Z uvedených údajov možno usúdiť, že chlór za studena uvoľnený z chlórovaných lignínov je viazaný prevažne anorganicky, resp. ide o chlorovodík prítomný či už voľne alebo adsorpčne a pod. Pri AS-lignínoch, ktoré obsahujú organicky viazaný dusík [14, 15], môže byť časť HCl viazaná na tento dusík.

Ak vodnú suspenziu chlórovaného lignínu zahrejeme na teplotu vyššiu ako 20 °C (50, resp. 100 °C), množstvo odštiepovaného chlóru stúpne (tab. 1 a 2) a zvyšuje sa s predlžovaním zahrievania (tab. 3). Z benzylchloridu sa za tých istých podmienok odštiepuje aj chlór, a to veľmi intenzívne, takže priebehom jednej hodiny sa pri 100 °C odstráni takmer všetok organicky viazaný chlór.

Chovanie benzylchloridu je úplne pochopiteľné, keďže ako sme už uviedli, chlór v benzylchloride je pre svoju väzbu na α -uhlíku veľmi reaktívny a v polárnom prostredí sa môže odštiepiť ako chloridový anión.

Všetky tieto zistenia ukazujú, že z chlórovaného lignínu sa síce chlór varom a vodou odštiepuje, ale nie všetok a nie tak rýchlo ako z benzylchloridu, teda že chlór-lignín obsahuje chlór v alifatickom reťazci s reaktivitou podobnou benzylchloridu. Pravda, je to iba časť z celkového chlóru.

Odštiepovanie chlóru z benzylchloridu vo vodnom prostredí je reakcia monomolekulová (správnejšie pseudomonomolekulová). Aby sme zistili, nakoľko sa odštiepovanie chlóru z chlór-lignínu podobá odštiepovaniu chlóru z benzylchloridu, preskúmali sme reakčnú kinetiku pri dvoch druhoch chlórovaného AS-lignínu (označených C.L-I a ClL-II).

Pre výpočet reakčných konštánt sa použil známy vzťah

$$K = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x}, \quad .$$

kde K = konštanta monomolekulovej reakcie,

t = reakčná doba v minútach,

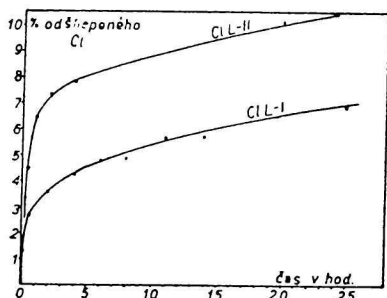
a = počiatočná koncentrácia alifatického chlóru v ClL v percentách,

x = odštiepený Cl v percentách (počítané na ClL).

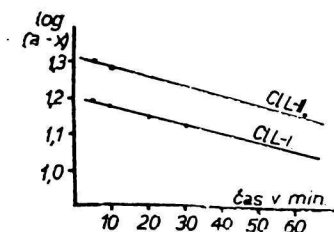
Namerané a vypočítané hodnoty sú v tab. 3 a 4 (pozri aj graf 1).

Postup pri sledovaní odštiepovania chlóru bol pri oboch vzorkách rovnaký. 0,2 g

ClL sa suspendovalo v 20 ml horúcej destilovanej vody a príslušne dlhú dobu sa zahrievalo v 100 ml banke pod spätným chladičom vo vriacom vodnom kúpeli. Suspenzia sa občas premiešala. Po uplynutí reakčnej doby sa zmes ochladila, zriedila vodou a titrovala potenciometricky 0,1 N-AgNO₃. Vzorky zahrievané nad 10 hodín okrem vlastnej reakčnej doby pri 100 °C stáli ešte raz tak dlho pri obvyčajnej teplote.



Graf 1.



Graf 2.

Tabuľka 3
CIL-I

t	% odštiepeného Cl	x	$a-x$	K
0 min.	1,80	0,00	—	—
5 min.	2,50	0,70	15,30	0,0920
10 min.	3,10	1,30	14,70	0,0875
20 min.	3,90	2,10	13,90	0,0715
30 min.	4,42	2,62	13,38	0,0548
1 hod.	4,48	3,06	12,94	0,0324
2 hod.	5,38	3,58	12,42	0,0211
4 hod.	6,03	4,23	11,77	0,0128
6 hod.	6,60	4,80	11,20	0,0098
8 hod.	6,61	4,81	11,19	0,0075
11 hod.	7,45	5,65	10,35	0,0065
14 hod.	7,52	5,72	10,28	0,0053
23 hod.	8,20	6,40	9,60	0,0034

Poznámka:

Hodnoty x sú korigované na obsah anorganického Cl (1,80 %) stanoveného potenciometrickou titráciou suspenzie 0,2 g CIL v destilovanej vode s 0,1 N-AgNO₃.

Hodnota $a = 16,00$ % je celkové množstvo alifatického Cl stanoveného dvadsaťhodinovým varom s lúhom [16].

Celkový obsah Cl v CIL-I bol 21,5 %, sušina bola 96,1 %.

Tabuľka 4

CIL-II

t	% odštiepeného Cl	x	$a-x$	K
0 min.	2,45	0,00	—	—
5 min.	3,22	0,77	20,18	0,0083
10 min.	4,39	1,94	19,01	0,0094
20 min.	5,75	3,30	18,75	0,0083
30 min.	6,87	4,42	16,53	0,0070
1 hod.	8,92	6,47	14,48	0,00618
2 hod.	9,84	7,39	13,56	0,00365
4 hod.	10,82	7,87	13,08	0,00132
6 hod.	10,82	7,87	13,08	0,00142
15 hod.	11,50	9,05	11,90	0,00063
22 hod.	14,00	11,55	9,40	0,00061

Poznámka:

Hodnoty x sú korigované na obsah anorganického Cl (2,45 %) stanoveného potencio-metrickou titráciou suspenzie 0,2 g CIL v destilovanej vode s 0,1 N-AgNO₃.

Hodnota $a = 20,95$ % je celkové množstvo alifatického Cl stanoveného tridsaťhodi-novým varom s lúhom [16].

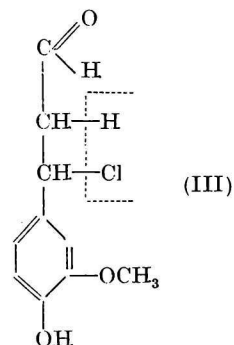
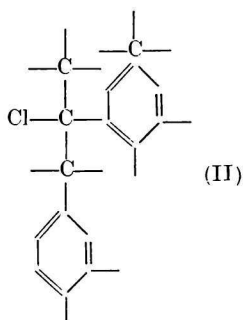
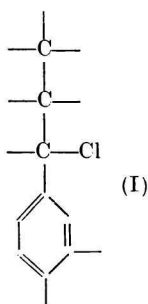
Celkový obsah Cl bol 26,90 %, sušina bola 87,1 %.

Z výsledkov vidieť, že priebehom prvej polhodiny pri CIL-I a prvej hodiny pri CIL-II reakcia ide pomerne rovnomerne a dosť dobre vyhovuje monomolekulej reakcii, načo reakčná rýchlosť nápadne klesne. Pre prvý úsek vyhovuje aj grafická závislosť $\log(a - x)$ od času (graf 2), pri ktorej sa získava lineárna krivka.

Zistené hodnoty x neodpovedajú, pravda, celkom presne skutočnému množstvu labi-lného chlóru v CIL, pretože sa súčasne s týmto labilným chlórrom odštiepujú pravidelne aj iné druhy alifatického chlóru z CIL, ktorých rýchlosť odštiepovania je však omnoho pomalšia (pozri hodnoty po 10—20 hodinovej reakcii). Na druhej strane možno predpo-kladať, že sa všetky tieto reakcie spomaľujú uvoľňovaním HCl. Možno však povedať, že chlór odštiepený priebehom prvej hodiny patrí k veľmi reaktívnemu alifatickému chlórrom.

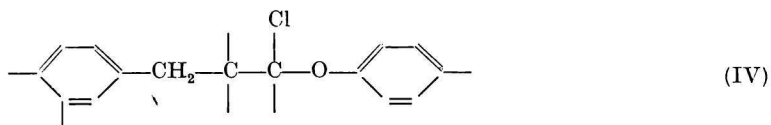
Reakčné konštanty tak isto celkom neodpovedajú skutočným hodnotám, a to preto, že nebolo možné presne určiť hodnotu a vzťahujúcu sa na veľmi reaktívny chlór. Zatiaľ sa s hodnotou a počítalo pre celkový alifatický chlór zistený 20—30 hodinovým varom v 10 % lúhu [16]. Pre orientačné posúdenie reakčného mechanizmu to však úplne stačí.

Zo získaných údajov možno urobiť záver, že v oboch chlórovaných vzorkách lignínu je časť veľmi reaktívneho chlóru, ktorý sa odštiepi asi jedn hodinovým varom s vodou. Podľa tejto vysokej reaktivity môže tu najpravdepodobnejšie ísť o alifatický chlór via-zaný na α -uhlíku vzhľadom na benzénové jadro (I) alebo o chlór viazaný terciárnou formou, ktorá sa môže predpokladať pri Freudenbergovej konfigurácii makromolekuly lignínu (II):



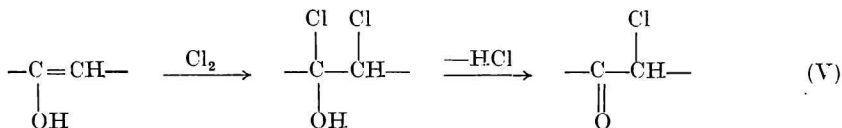
Inou veľmi reaktívnou formou je halogén viazaný pri β -halogénkarbonylových zlúčeninách (III).

Ako sme už uviedli, Šoriginová a Kolotovová [12] predpokladajú, že takýto labilný chlór by mohol byť viazaný na uhlíku s éterickým kyslíkom:

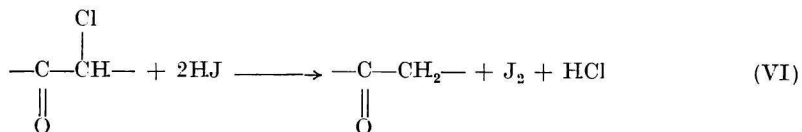


Napokon veľmi zaujímavou je reaktivita halogénov adovaných na dvojitú väzbu enolov, pretože v novej dobe mnohí bádatelia v odbore ľignínu predpokladajú možnosť enolovej štruktúry bočného reťazca ľignínových stavebných jednotiek [17, 18, 19].

Reakcia enolov s halogénom prebieha takto:



Vzniknutý halogenid sa veľmi ľahko rozkladá. Charakteristická je najmä jeho reakcia s kyselinou jodovodíkovou, z ktorej sa uvoľňuje jód podľa schémy



Táto reakcia je o to zaujímavejšia, že ju dávajú aj chlórované ľigníny (chlórovaný AS-ľignín i chlórovaná ľignínsulfónová kyselina) [14].

Pre svoju vysokú reaktivitu obsah labilného chlóru v rozličných chlórovaných preparátoch závisí od spracovania týchto preparátov. Napríklad preparáty, ktoré boli dlhší čas vystavené pôsobeniu vody, najmä za zvýšenej teploty, napr. pri filtrácii, premývaní, dialýze a pod., majú spravidla vždy nižší obsah tohto chlóru [15, 16].

2. Pôsobenie roztokov uhličitanu sodného na CIL

Priskúmaní reakčnej kinetiky halogénov v organických zlúčeninách sa často používajú vodné roztoky sódy, v ktorých veľmi reaktívne a normálne reaktívne halogenidy reagujú obyčajne monomolekulove za tvorby príslušného alkoholu. Uhličitan sodný podporuje túto reakciu tým, že z reakčného prostredia odstraňuje voľný chlorovodík.

V tomto prípade sa pracovalo s tými istými preparátmi ako v predchádzajúcej stati (CIL-I a CIL-II). Pritom sa postupovalo tak, že sa 3 g CIL rozpustili v 300 ml 5 % roztoku uhličitanu sodného vyhrievaného na vodnom kúpeli. Z reakčnej zmesi, ktorá bola v trojhrdlej banke opatrenej spätným chladičom, odoberali sa v príslušných časových intervaloch vzorky, v ktorých sa po okyslení kyselinou sírovou stanovoval odštiepený chlór potenciometrickou titráciou 0,1 N-AgNO₃. Namerané hodnoty a vypočítané reakčné konštanty sú uvedené v tab. 5 a 6. Hodnoty x podobne ako v prípade s vodou sú korigované na obsah anorganického chlóru.

Z tabuliek vidieť, že už priebehom prvých 5—10 minút sa odštiepi značná časť chlóru. K tejto časti zrejme patrí chlór, ktorý sa odštiepuje varom s vodou. Okrem toho sa tu odštiepujú ešte ďalšie formy alifaticky viazaného chlóru, z ktorých jedna je viazaná labilnejšie než druhá. Táto labilnejšia časť sa odštiepi počas prvých 5—9 hodín, kým na odštiepenie zvyšku je potrebné ďalšie 15—25 hodinové zahrievanie. O tejto hranici možno usúdiť z ustálenia reakčnej rýchlosti po prvých 5—9 hodinách. Pri dlhodobých zahrievaniach sa určitá časť reakčnej doby (pri 20 °C) nebrala pri výpočtoch do úvahy, pravda,

Tabuľka 5
CIL-I

t	% odštiepeného Cl	x	$a-x$	K
5 min.	9,14	8,34	7,66	0,1470
10 min.	9,58	8,78	7,22	0,0795
20 min.	11,10	9,30	6,70	0,0436
30 min.	11,36	9,55	6,45	0,0276
1 hod.	11,98	10,18	5,87	0,0169
2 hod.	12,58	10,78	4,96	0,00975
4 hod.	13,30	11,50	4,50	0,00530
6 hod.	13,48	11,68	4,32	0,00364
9 hod.	14,35	12,55	3,45	0,00283
16 hod.	15,00	13,20	2,80	0,00182
24 hod.	16,50	14,70	1,30	0,00175
31 hod.	17,40	15,60	0,40	0,00200
38 hod.	17,70	15,90	0,10	0,00222
53 hod.	17,70	15,90	0,10	—

Poznámka:

Anorganický Cl = 1,80 %, celkový Cl = 21,5 %, sušina = 96,1 %, a = 16,00 % (pozri tab. 3).

Reakčná zmes zahrievaná vyše 10 hodín stála popri normálne uvedenom čase v tabuľke ešte dvakrát tak dlho pri obyčajnej teplote.

Tabuľka 6
CIL-II

t	% odštiepeného Cl	x	$a-x$	K
5 min.	14,00	11,55	9,40	0,160
10 min.	15,15	12,70	6,25	0,0925
20 min.	16,15	13,70	7,25	0,0518
30 min.	16,86	14,41	6,54	0,0354
1 hod.	17,15	14,70	6,25	0,0202
2 hod.	17,50	15,05	5,90	0,0108
4 hod.	18,28	15,63	5,32	0,0057
9 hod.	19,32	16,87	4,08	0,0034
16 hod.	20,20	17,75	3,20	0,00195
24 hod.	21,00	18,55	2,40	0,00150
32 hod.	21,58	19,13	1,82	0,00127
38 hod.	21,80	19,35	1,60	0,00112
55 hod.	22,58	20,13	0,82	0,00176

Poznámka:

Anorganický Cl = 2,45 %, celkový Cl = 26,90 %, sušina = 87,1 %, $a = 20,95$ % (pozri tab. 4).

Reakčná zmes zahrievaná vyše 10 hodín stála popri normálne uvedenom čase v tabuľke ešte dvakrát toľko pri obvyčajnej teplote.

ak berieme zreteľ na to, že pri bode varu sa v tomto reakčnom období odštiepilo pomerne malé množstvo chlóru. Preto za studena musela reakcia prebiehať tak nepatrne, že sotva znateľne ovplyvnila výsledok.

Ak reaktivitu týchto dvoch druhov chlórovaných väzieb v CIL porovnáme s väzbami známych zlúčenín, ťažšie odštiepitelný chlór odpovedá najpravdepodobnejšie primárnej väzbe (VII) a labilnejší sekundárnej väzbe (VIII):



Pravda, vlastnosti týchto väzieb budú ešte naďalej veľmi ovplyvňované blízkymi substituentmi (predovšetkým $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ a pod.).

V predchádzajúcich pokusoch sme zisťovali reaktivitu halogénu CIL nepriamo, t. j. z prírastku odštiepeného chlóru v reakčnej zmesi priebehom reakcie. Neskoršie sme urobili niekoľko skúšok s odštiepovaním halogénu, pri ktorých sme obsah neodštiepeného chlóru sledovali v produkte izolovanom okyslením reakčnej zmesi. S CIL-II sme pracovali v autokláve pri zvýšenom tlaku za teploty 160°C v prítomnosti medi ako katalyzátora. Výsledky odpovedajúce suchým preparátom uvádzame v tab. 7. Vidieť, že časť alifatického chlóru a najmä chlór aromaticky viazaný sú i za takýchto podmienok pomerne rezistentné. Treba však ešte zdôrazniť, že popri odštiepovaní chlóru dochádza počas reakcie aj k zmenám v makromolekule lignínu (znížená rozpustnosť v anorganických i organických rozpúšťadlách).

Tabuľka 7

doba zahrievania v hod.	% neodštiepeného Cl
0	30,8
2	6,4
4	5,1
6	2,38

Poznámka:

Reakčné podmienky: 50 g CIL-II (s 42,7 g organickej látky) sa rozpustilo v 180 ml 23 % Na_2CO_3 , pridali sa 2 g práškovitej Cu a zahrievalo sa v autokláve na 160 °C.

Súhrn

Vykonalo sa štúdium reakčnej kinetiky odštiepovania chlóru z chlórovaných lignínov vo vode a v roztoku uhličitanu sodného. Ako je známe, za uvedených podmienok sa spravidla odštiepuje iba chlór viazaný na alifatický reťazec. Z výsledkov možno urobiť záver, že v chlórovaných lignínoch je tento alifaticky viazaný chlór jednak veľmi reaktívny, jednak stredne reaktívny a jednak málo reaktívny, čo závisí od uhlíka, na ktorom je príslušný chlór naviazaný, a od susedných funkčných skupín.

ХАРАКТЕРИСТИКА ХЛОРА В ХЛОРЛИГНИНАХ (I)

ЯН ПОЛЧИН

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

Выводы

Было проведено реактно-кинетическое исследование отщепления хлора в хлорированных лигнинах в воде и в растворе углекислого натрия. Как известно, в приведенных условиях, как правило, отщепляется только хлор, вязанный в алифатической цепи. На основании полученных результатов можно сделать заключение, что в хлорированных лигнинах этот алифатически вязанный хлор является сильно реактивным, или же средне реактивным или мало реактивным, что зависит от углерода, на котором вязан соответствующий хлор а также от соседних функционирующих групп. Позднейшие реактно-кинетические исследования отщепления хлора в щелоках, будут приведены в следующей публикации.

Поступило в редакцию 5. I. 1956 г.

CHARAKTERISTIK DES CHLORS IN CHLORLIGNINEN (I)

JÁN POLČIN

Forschungsinstitut für Celluloseindustrie in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde das reaktionskinetische Studium der Abspaltung von Chlor aus chlorierten Ligninen in Wasser und in Natriumkarbonatlösung durchgeführt. Unter den angeführten Bedingungen spaltet sich, wie bekannt, in der Regel nur das an der aliphatischen Kette gebundene Chlor ab. Aus den Ergebnissen kann der Schluss gefolgert werden, dass dieses aliphatisch gebundene Chlor in den chlorierten Ligninen entweder sehr reaktiv, oder mittelmässig reaktiv oder nur wenig reaktiv ist, was vom Kohlenstoff, an welchem das zugehörige Chlor gebunden ist, und von den benachbarten funktionellen Gruppen abhängig ist. Das weitere reaktionskinetische Studium der Chlorabspaltung in Lauge soll Gegenstand einer folgenden Publikation sein.

In die Redaktion eingelangt den 5. I. 1956

LITERATÚRA

1. Žerebov L. P., Legkaja Prom., č. 1—2, 15 (1943).
2. Rassow B., Zickmann P., J. prakt. Chem. 2, 123, 214 (1929).
3. Fuchs W., Horn O., Ber. 61, 2197 (1928); Fuchs W., Brennstoffchem. 9, 348, 363 (1928).
4. Sarkar P. B., J. indian chem. Soc. 11, 777 (1943).
5. Friedrich A., Pelikan E., Biochem. Z. 239, 461 (1931).
6. Harris E. E., Sherrard E. C., Mitschel R. L., J. am. chem. Soc. 56, 889 (1934).
7. Hilpert S., Biochem. Z. 166, 89 (1925); Papier-Fabr. 24, 145 (1926).
8. Jansen G. W., Bain J. W., Can. J. Res. 15 B, 279 (1937).
9. Lautsch W., Piazolo G., Ber. 73, 317 (1940).
10. Kratzl K., Bleckmann Ch., Ostenberger K., Monatsh. Chem. 80, 271 (1949).
- K [7—10] pozri aj Brauns F. E., *The Chemistry of Lignin*, New York 1952, 309—338.
11. Šorigina N. N., Čuksanova A. A., Dokl. Akad. Nauk SSSR 86, č. 6, 1135 (1952).
12. Šorigina N. N., Kolotova L. J., Ž. obšč. Chim. 23, č. 12, 2037 (1953).
13. Polčín J., Výročná zpráva VÚPC, Bratislava 1953.
14. Polčín J., Dizertačná práca, Bratislava 1954.
15. Polčín J., Chem. Zvesti 10, 300 (1956).
16. Polčín J., Chem. Zvesti 10, (1956).
17. Nikitin V. M., *Chimija drevesiny i cellulozy*, Moskva-Leningrad 1951, 128—133.
18. ibid. 299, 311.
19. Brauns F. E., *The Chemistry of Lignin*, New York 1952, 465, 661 n.

Došlo do redakcie 5. I. 1956