

Lignín a sulfitový výluh

(Prednesené doškolovacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Ban-
skej Štiavnici r. 1950.)

R. BORISEK

Úvod.

Výroba papiera v hľadaní nových surovín siaha konečne v 19. storočí po celulóze z dreva, keď Keller, Ritter, Mitscherlich, Tilghman, Ekman a iní vypracovali a priviedli k úspechu sulfitový spôsob varenia dreva. Problém získavania celulózy z dreva spočíva na oddelení celulóзовého vlákna od ostatných sprievodných látok, inkrustov. Hlavný podiel týchto inkrustov je označovaný ako „lignín“, ktoré pomenovanie prvý použil Payen a Schulze. Lignín je vlastne krycie meno pre ešte i dnes nie celkom známú smes org. látok, ktorých konštitúcia v pôvodnom i v izolovanom stave z dreva nie je ešte jasne dokázaná.

Lignín dá sa z dreva odstrániť viacerými spôsobmi (varením s alkáliami, kyslými i neutrálnymi síričitanmi, kys. dusičnou, chlóritanmi, fenolmi, alkoholmi alif., hydrotropickými roztokmi Naxylolsulfonátu a pod.), z ktorých priemyselne sa prevádza varenie s alkáliami, s Na — (Ca-Mg-NH₄) — bisulfitmi, kyselinou dusičnou, chlóróm a alkáliami pre tráviny. Z týchto spôsobov je najväčšími rozšírený Ca-bisulfitový ako doteraz najlacnejší, hoci ani nie najekonomickejší a najkvalitnejší. Problém lignínu možno riešiť dvoma zásadnými spôsobmi:

a) Izolovať celulózu a lignín tak, aby aj lignín mohol byť hneď zužitkovateľný. Hľadanie nových metód varenia celulózy, ako sa s časom na čas zjavujú v literatúre, je hľadanie spôsobu riešenia tohto problému.

b) Hľadať možnosť zužitia lignínu v tej forme, ako odpadá pri dnešných spôsoboch varenia. A tu v prvom rade prichádza do úvahy riešiť zneškodnenie alebo zužitkovanie sulfitových výluhov.

Aby sme si urobili hrubý obraz o možnostiach použitia lignínu, treba si uvedomiť, že pri výrobe 100 t celulózy denne bolo by možno získať na použitie 60—80 t lignínovej hmoty okrem cukrov a ostatných anorganických súčiastok. Toto číslo núti hľadať buď všeobecné použitie alebo niekoľko možností použitia. Doterajší vývin smeroval k zužitkovaniu sulfitového výluhu zahusteného alebo sušeného. Pri chemickom použití sulfitový výluh sa však javí ako aerovnorodý chemický materiál o kolísavých vlastnostiach. Väčšina možností zvlášť chemického použitia stroskotalo práve na tomto a preto tu nastáva úloha izolovať zo sulfitového výluhu jednotlivé chemické príbuzné frakcie alebo spracovať výluh tak, aby vy-

kazoval niektoré konštantné vlastnosti. S tohto hľadiska prístupujeme teda k riešeniu otázky sulfitových výluhov so stránky technologickej so snahou preskúšať a osvetliť bližšie chemizmus izolovania lignínu po kyslom a alkalickom spracovaní sulfitových výluhov.

Problematika.

Problém sulfitových výluhov sa dá vtesnať do 3 hlavných skupín:

1. Použitie sulfitového výluhu na základe jeho fyzikálnych a chemických vlastností, a to v tej forme ako odpadá, alebo zahustený, alebo sušený. (Lepidlá, briketovanie, spaľovanie, rozličné kvasné pochody a pod.)

2. Izolovanie organickej hmoty výluhu srážaním alebo inými metódami (srážanie s CaO , amínmi, kyselinami, $\text{NH}_3\text{-SO}_2$ proces, vysušovanie a pod.).

3. Regenerovanie anorganických soľok výluhu (SO_2 , MgO a p.) a výroba nových organických slúčenín (kys. oxalová, vanilín, hydrogenačné produkty a pod.).

Izolovanie a získanie organickej hmoty-lignínu s vhodnými vlastnosťami alebo získanie vhodnej východiskovej látky na ďalšie syntézy je jedna z najvýhodnejších ciest na riešenie problému lignínu. Vysrážaním lignínovej organickej hmoty sa zbavíme balastu rôznorodých prímiesí sulfitového výluhu a dostávame viacmenej čistú organickú látku (technicky čistú), ktorá môže byť východiskom na ďalšie zužitkovanie.

Aby sme si mohli urobiť ucelenejší obraz o probléme, treba shrnúť a rozobrať otázku lignínu podľa doteraz publikovanej literatúry a to:

1. Drevo a jeho složky, ktoré varením prechádzajú v pôvodnej alebo pozmenenej forme do výluhu;

2. Sulfitový výluh a kyselina lignínsulfitová;

3. Vysrážanie lignínu zo sulfitového výluhu a jeho zužitkovanie.

1. Drevo.

Drevo, ktoré nám slúži ako surovina na výrobu celulózy, je samo o sebe dosť pestrá a nerovnorodá smesou rôznych chemických látok. Podiel jednotlivých složiek závisí od druhu dreva (listnaté, ihličnaté, smrek, borovica) a aj u rovnakých druhov dreva sa mení s podmienkami vzrastu (pôda, nadmorská výška, podnebie atď.). Tieto podmienky majú vplyv na priebeh varenia celulózy a na zloženie a vlastnosti sulfitového výluhu (Kraft 3).

Vo všeobecnosti môžeme počítať s týmto percentuálnym zložením dreva podľa Schwalbe-Beckera (4).

Tabuľka I.

	Smrek Picea excelsa	Borovica Pinus sil- vestris	Buk Fagus silvatica	Breza Betula verrucosa	Osika Populus tremula
popol	0,77	0,93	1,17	0,39	0,32
živice (alkohol-benzén)	2,34	3,32	1,20	1,68	2,87
metyl (CH ₃)	2,36	2,20	2,96	2,77	2,57
pektín (Fellenberg)	1,22	1,11	1,75	1,67	1,82
kys. octová (Schorger)	1,44	1,40	2,34	4,65	4,17
protein (Nx 6,25)	0,69	0,80	1,05	0,74	0,63
pentozány	11,30	11,02	24,86	27,07	23,75
metylpentozány	3,0	2,23	1,02	0,84	0,72
celulóza (Cross-Bevan)	63,95	60,54	67,09	64,16	62,89
celulóza (bez pentozánov)	57,84	54,25	53,46	45,30	47,11
lignín (Willstätter)	28,29	26,35	22,46	19,56	18,24

Podľa skúseností z viacerých analýz udáva Hägglund (5) priemerné složené dreva vzhľadom na varenie takto:

celulóza	41,0 %		
Hemicelulózy			
1. Polysacharidy typu celulózy			sulfitová celulóza
manóza	2,8	} 6,1	47,1 %
xylóza	2,1		
fruktóza	1,2		
2. Ľahko hydrolyzovateľné hemicelulózy			
xylóza	4,1	} sulfitová celulóza	20,6 %
manóza	8,6		
glukóza	6,9		
galaktóza	1,0		
fruktóza .	stopa		
Lignín			28,6 %
Acetyl			1,4 %
Živice, vosky, popol ap.			2,3 %
			100 %

Keď uvažujeme teraz, čo sa deje s jednotlivými zložkami pri varení s bisulfitom vápenatým, musíme mať na mysli, že v podstate okrem sulfitovania lignínu je varenie vlastne po chemickej stránke hydrolýza. Preto časť polysacharidov (hexozánov, pentozánov) ide do roztoku ako redukujúce cukry, prchavé organické kyseliny (mravčia, octová), metylalkohol sa odštiepujú a pektín sa hydro-

lyzuje na glukurónové kyseliny. Živice sa rozpadajú na rozličné terpény — vo väčšom množstve možno izolovať cymén. Množstvo jednotlivých štepných produktov závisí od spôsobu várky a želatelné množstvo niektorých sa dá ovplyvniť špecifikovaným postupom varenia (silnejšia alebo slabšia hydrolýza, teplota, čas a pod.).

2. Sulfitový výluh.

Pre štúdium sulfitového výluhu budú nás zaujímať práve tie komponenty, ktoré za izolovania celulózy z dreva prechádzajú v pôvodnej alebo pozmenenej forme do roztoku a z nich najviac lignín.

Okrem anorganického podielu (voľný a aldehydicky viazaný SO_2 , sulfity, Ca^{++} , stopy iných katiónov) je hlavnou súčiastkou výluhu organická sušina (lignín, cukry, prchavé org. kyseliny, alkoholy a pod.). Vogel (6) udáva priemerné složenie výluhov čo do pomeru hlavných komponent (tab. III) a podrobnejšiu analýzu uvádzajú Partanský-Benson (7) a Peniston-McCarthy (8) (tab. IV.).

Tabuľka III.

Br	g/1	popol %	v sušine org. hmota %	anorg. hmota %	red. cukry g/1	CaO g/1	celková síra g/1
5,5—7,5	90—140	11—16	88—90	10—12	20—30	6—7	5,5—6,5

Tabuľka IV.

I. Partanský-Benson, II, Peniston-McCarthy

	I v g/1	II g/1
sušina	118,0	115,4
popol	19,01	11,88
prchavá kyselina	5,31	
kyselina mravčia	0,63	
kyselina octová	4,68	
CaO	7,24	6,19
celková síra	10,29	8,92
sulfáty ako SO_3	2,21	1,11
voľný SO_2	1,39	0,6
ald. viazaný SO_2	4,98	3,73
SO_2 — sulf. viazaný	12,4	
furfural	0,28	
lignín	61,5	
cukry	20,15	26,78
hexózy	17,15	19,05
pentózy	2,55	
OCH_3		7,84

Okrem udávaných zložiek výluhu nachádzajú sa v malom množstve ešte alkoholy, aldehydy, ketóny a iné a to napr. podľa Partanského-Bensona (7):

metylalkohol: 0,72 — 1,26 h/l

etylalkohol: 0,157 — 0,23

furfural: 0,023 — 0,029

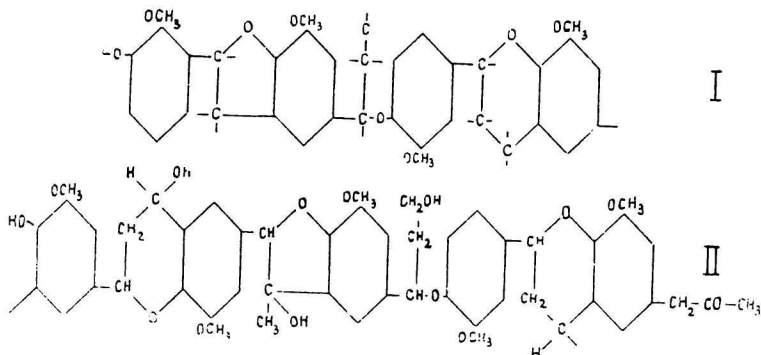
acetón: 0,1 — 0,15

CO₂: 1,5 % (O. Giller-9)

p — cymén 1 kg/t celulózy (Hägglund -10)

Množstvo i prítomnosť jednotlivých zložiek prv uvádzaných závisí od podmienok varenia. Metylalkohol, prípadne formaldehyd a ketóny odštiepením z lignínu, prchavé kyseliny, furfural (metyloxymetyl furfural) zase rozkladom cukrov, CO₂ vzniká pri rozklade aldonových kyselín, ktoré zase vznikajú oxydáciou hexóz (11) p-cymén (prípadne dipentén, seskvipertén) vznikly hydrolyzačným a oxydačným účinkom SO₂. Pri použití niektorých drev listnatých sú vo výluhoch prítomné aj trieslivá.

Najvyšší podiel organickej sušiny sulfitového výluhu predstavuje lignín a to vo forme Ca-soli kyseliny lignínsulfitovej. Keď sa prikloníme k prevládajúcemu názoru na aromatický charakter natívneho lignínu (Brauns 12, Erdtman 13, Lange 14, Saudermann 15), potom najpravdepodobnejší vzorec lignínu zo smreku je podľa Freudenberga (16) I. alebo Braunsa (15) II.



Podľa Freudenberga na 4 fenylpropánové jednotky pripadnú 3 éterové a 1 voľná fenolická skupina, podľa Braunsa na 6 metoxylov 6 acetylovateľných hydroxylov, z toho 1 fenolická, 1 keto a 1/2 enolickej skupiny.

Freudenberg (17) v cuproxamligníne z jedle našiel 8 % acetylovateľných OH, z toho 2,4 % fenolických 3,3 % primárnych a 2 % sekundárnych alkoholických, 2,5 % kyslíkových atomov potrebuje vysvetlenie a môžu to byť karbonyly, alif. étery, karboxyly. Etylénová väzba je problematická — Klason, Hibert, Hägglund, Holm.

berg sú za, Freudenberg, Erdtman, Harris a spol., Pauly a spol. sú proti. Novšie H. Pauly (15) sám nachádza dvojnú väzbu 2,3—3,9%. Aj Saudermann vysvetľuje addíciu anhydridu kyseliny maleínovej prítomnosťou dvojnej väzby. Fenolická skupina étericky viazaná na susedný fenypropán sa v alkáliách už za studena odštiepuje, najviac však $\frac{2}{3}$, pričom nastáva aj čiastočná dekondenzácia (Peniston-McCarthy 8). Vedľajší reťazec dokonale prebádavajú Wacek a spol. (18). Podľa neho alifatický reťazec fenypropánovej jednotky je alebo 1,2 alebo 1,3 ketol, pričom sulfitovaný môže byť 1—3 ketol, z ktorého potom jedine môže vzniknúť vanilín. Toto aldolové soskupenie chýba alkalignínu, fenol., etanolignínu, a preto tieto po oxydácii nedávajú vanilín.

Z tohto krátkeho súhrnu vidieť, že natívny lignín je stále predmetom skúmania a stredobodom záujmu ako teoretikov, tak technologov. Teoretikom robí ťažkosť príprava čistého preparátu (izolovanie so 72% H_2SO_4 , so 42% HCl — Willstätter 20) a okolnosť, že lignín sa prakticky nerozpúšťa v nijakých bežných organických rozpúšťadlách bez toho, že by nebola vylúčená konštitučná zmena. Preto nachádzame v literatúre rôzne náhľady na konštitúciu lignínu. E. Schütz a spol. (21) popierajú vôbec existenciu natívneho lignínu a predpokladajú prítomnosť citlivých uhľohydrátov, ktoré len pri izolovaní sa menia na lignín.

Jediné a pravdepodobné svetlo vrhá na štruktúru lignínu izolovanie charakteristických skupín pri rozličných reakciách lignínu (vanilín, syringaldehyd, metoxy-skupiny, éterická väzba medzi aromatickým jadrom a alifatickým reťazcom a pod.).

S fyzikálnej stránky shrnuje vlastnosti lignínu Brauns (12) takto: Protolignín je termoplast, pravdepodobne bielej farby, bod m. 140—190 stup. C, uskladňovaním dreva podlieha ďalšej kondenzácii (drevo po 8 rokoch uskladnenia sa ťažko varí). Izolovaný lignín sušený a na svetle mení fyzikálne vlastnosti (farba, rozpustnosť a pod.). Špecifická váha sa pohybuje od 1,36—1,45, ind. lo-
mu 1,6, povrch 180 m^2/g pre Cuoxam-lignín z jedle, molekulárna váha od 250 do 11.000. Molekula má v roztoku pravdepodobne guľovitú formu.

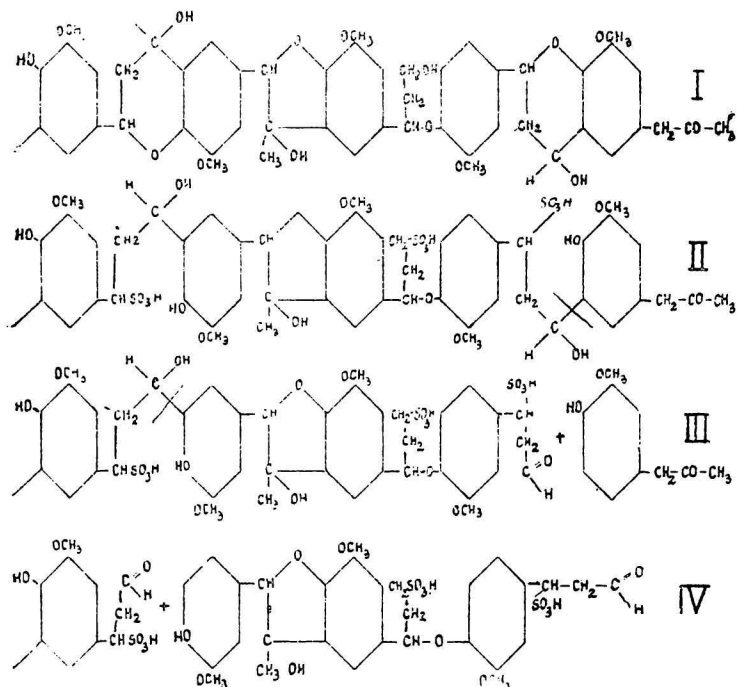
Spaľovacie teplo bezpopolového HCl lignínu je 6.277 kg cal/g. Lignín vykazuje sorpčné vlastnosti s chemickej stránky pre svoj permutoidný charakter, s fyzikálnej pre svoj negatívny náboj.

Kyselina lignínsulfonová vykazuje značnú fluorescenciu, protolignín len slabo modrú. Protolignín i izolovaný lignín dáva charakteristické absorpčné spektrum v ultrafialovom a infračervenom pásme.

Lignín, pravda, prekonávajúc určité zmeny, je rozpustný v alkáliách a v síričitanoch, pod tlakom v alkoholoch, fenoloch, dioxane, konc. kys. octovej (za katalýzy HCl , H_2SO_4) aj pod 100 stupňov C.

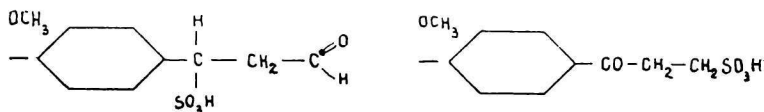
Z týchto chemických reakcií osvetlíme si bližšie rozpúšťanie lignínu v bisulfitoch alkalických zemín.

Varením dreva v bisulfitoch (prevádzkove sulfitový lúh, varákový lúh) o priemernom složení napr. 5% celkové SO_2 , 3,5% voľné SO_2 , 1,5 viazané SO_2 a 0,8 — 1% CaO už pri 70 stup. C nastáva sulfitácia lignínu za tvorby pevnej kys. lignínsulfitovej (I—II). Takto sulfitované drevo funguje ako permutit a viaže Ca^{++} z roztoku, čím stúpne acidita varnej kyseliny, čo v druhej fáze varenia podporuje hydrolýzu pevnej lignínsulfitovej, ktorá prechádza do roztoku (III—IV). Dôkaz o týchto dvoch fázach previedol Kullgren (22), keď nasulfitované drevo dokonale premyl a potom pod tlakom vodou alebo alkoholom previedol nerozpustnú lignínsulfitovú na rozpustnú. Sulfitácia lignínu zásadne prebieha rýchlejšie v kyslom ako v neutrálnom alebo v alkalickom prostredí. Pri sulfitoch s vyšším obsahom bázy dostávame viac sulfitovaný lignín.



Všeobecne je potrebné asi 1 S na 2 OCH_3 , aby mohol ísť lignín do roztoku, Freudenberg (23) zase udáva hraničné číslo 4% S (t. j. 1 S na 40 C). Kyselina lignínsulfitová i v rozpustnej forme sa môže ďalej sulfitovať na vedľajšom reťazci, podľa Wacka len na 1.3 ketol-formu.

Konfigurácia vedľajšieho reťazca je veľmi dôležitá a ak je sulfitovateľná — OH skupina bloková kondenzáciou s viacmoc-



nými fenolmi (rezorcín alebo pinosylvín = 3.5 dihydroxy-trans-stilbén, ako je tomu u borovice), nemožno tento lignín normálnym varením s bisulfitmi dostať do roztoku (Erdtman 13), ale je potrebné túto skupinu nasulfitovať v neutrálnom prostredí, keď fenoly nereagujú so sekundárnym hydroxylom, a len potom dovariť s bisulfitmi.

Takto vysvetľuje Erdtman vôbec sulfitové varenie. V prvom štádiu sa sulfituje sekundárny hydroxyl, v druhom štádiu prv viazaný „maskovaný“ aldol. To potvrdzuje aj Hägglund a spol. (24), keď udáva, že pevná lignínsulfitová kyselina má skrytý aldehyd, lebo len nepatrne viaže SO_2 . S karboxylom súvisí aj fluorescencia a tmavenie výluhu. Ak sa karbonyl, ktorý adduje SO_2 , alkalizovaním uvoľní, stratí výluh fluorescenciu a tmavie. Vo výluhu sa teda nachádzajú rozličné štepné produkty lignínu viac-menej sulfitované, ako Ca-soli alebo voľné kyseliny. Srážaním s β -naftylamínom Klasson (25) delí tieto sulfitokyseliny na α a β , ktoré sa naftylamínom nesrážajú. Tieto dve frakcie sa dajú oddeliť dialýzou. Podľa Rackyho (26) delenia s 27% kys. fluorokremitou je v sušine výluhu z jedle 43% kys. α (70% počítané na lignín v sušine) a 13—19% kys. β . Hägglund a súhlasne Partanský udávajú 90% lignínu sraziteľného s β -naftylamínom. β -kyselina je nízkomolekulárna s vysokým obsahom síry. Pomer a obsah α a β -kyseliny kolíše a závisí od podmienok sulfitácie pri varení. Varenie s nízkym obsahom bázy dáva napr. nízko sulfitovanú kyselinu lignínsulfitovú s väčšou makromolekulou, schopnou tvoriť ďalšie komplexy. Podľa Krafta (3) prechádza α -kyselina do roztoku pri sulfitovom varení od 100—110 stup. do 138—140 stup. C. Pri dováraní pri vyššej teplote sa už potom obsah α -kyseliny nemení, hoci sušina stúpa ďalej. To súhlasí aj s Hägglundom, ktorý pri tvrdých várkach nachádza väčšie percento α -kyseliny než u mäkkých várok.

3. Izolovanie lignínu zo sulfitového výluhu a jeho využitkovanie.

V literatúre je známy celý rad spôsobov, ako získať jak pre teoretické, tak i pre technologické účely organické komponenty zo sulfitového výluhu prípadne aj v pevnej forme.

1. Izolovanie kyseliny lignosulfitovej alkoholmi (acetónom), octanom olovnatým. Sem patrí aj vysolovanie s NaCl , CaCl_2 a pod. Takto sa vysráža len časť lignínu a preparáty sa nehodia ani pre teoretické účely.

2. Vysrážanie kyseliny lignínsulfitovej s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ má aj technologické vypracovanie (Howardov proces-USA Pat. 1699845). Vysráža sa takto 60—70% org. hmoty výluhu.

3. Srážanie aromatickými amínmi. Teoreticky β -naftylamínom sa vysráža 70—90% org. hmoty (Klasson, Hägglund). Pre ana-

lytické účely je ešte výhodnejší tripaflavín alebo novšie Noll navrhuje surfén (27). Sem možno zaradiť Freudenbergom navrhované srážanie s akridínom pre technologické použitie.

4. Silným chlôrovaním výluhu vypadne žltó-oranžovohnedý lignín, nerozpustný v 5% HCl, ktorá vzniká pri chlôrovaní (Kress, Voigtman 28). Chlôrovaný produkt sa rozpúšťa v alkohole, acetóne, amylalkohole, benzaldehyde, furfurole. Proces je zatiaľ bez technického použitia.

5. Srážanie silnými anorganickými a organickými kyselinami. Koncentrovaná H_2SO_4 a HCl za normálnej teploty vylučujú z výluhu voluminéznu hmotu. Za vyššej teploty a tlaku toto vysrážanie prebieha dokonalejšie aj pri nižších koncentráciách kyseliny.

Podľa DRP 266096 (29) srážanie sa prevádza pri teplotách okolo 200 stup. C a kys. sírová sa tvorí až pri reakcii oxydáciou prítomného SO_2 .

Schwalbe v patente 41477712 udáva, že pri 170—180 stup. C vplyvom $MgCl_2$ a KCl nastáva zuhoľnatenie organickej hmoty.

6. Tlakové zahrievanie s alkáliami má za následok možnosť vysrážania organickej hmoty okyslením. Prakticky tento spôsob bol aplikovaný pri výrobe vanilínu zahrievaním výluhu s NaOH, $Ca(OH)_2$.

Složenie sulfitového výluhu podľa tab. IV. samo nám naznačuje možnosti chemického zužitkovania jednotlivých složiek, či už v tej forme, ako sú prítomné vo výluhu, alebo ďalšou chemickou premenou v nové látky. Prichádzame tak k najrozličnejším veľmi pestrým kombináciám. A skutočne, literatúra a patentové záznamy (Vogel 30, Schrohe 31, Schmid 32, Benson 33, Werth 34) sú plné návrhov a zaznamenávajú všetky možné spôsoby využitia sulfitového výluhu, počnúc využitím jeho fyzikálnych vlastností (lepivosť, viskóznosť, emulgačné schopnosti a pod.), ďalej jeho jednotlivých komponent anorganických (zpzískavanie SO_2) a organických (skvasovanie cukrov, vanilín, umelé hmoty) až po využitie organickej sušiny na spaľovanie.

Návrhov je veľa, no prakticky využije sa ich vo väčšej miere len veľmi málo (skvasovanie cukrov, prísada k prírodným trieslívam, lepidlá, spaľovanie podľa Raména alebo Rosenbladta a pod.).

Situácia je u nás dnes taká, že všetok výluh, i keď sa z neho cukry čiastočne vykvasia, vypúšťa sa do riek.

Dar prírody, ktorá tak skvele syntetizuje organickú hmotu aromatického charakteru, nepovšimnuto zahadzujeme alebo pre chemika hrubým a voči prírode nevďačným spôsobom spaľujeme. Je na nás, aby sme to, čo nám príroda ponúka, v plnej miere využili pre náš pokrok.

1. R. W. Strehlenert: Pap. Fabr. 18, 159, (1920) Chem. Zeitung 44, 160, 1920.
2. R. W. Strehlenert: DRP 266096, 308144, 310819, 341857.
3. H. Kraft Ueber die Sulfonierungsvorgänge und Sulfonierungsprodukte bei der Sulfitzellstoffkuchung. Tomas & Hubert, Weida in Thür., 1928.
4. C. G. Schwalbe-E. Becker: Angew. Chemie, 32, 229 (1919); Vogel (6).
5. E. Hägglund: Holzchemie, Akad. Verlagsges Leipzig 1939, str. 252.
6. H. Vogel: Sulfitzellstoff-Ablauge u. ihre Verwertung, Stuttgart, Enke 1939.
7. A. M. Partanský-H. K. Benson: Pap. Tr. Journal No 7, Febr. 81 (1936)
8. Q. P. Peniston, I. L. McCarthy: Jour. Amer. Chem. Soc. 1324-32 (1948).
9. O. Giller: ref. E. Hägglund (5), str. 306.
10. E. Hägglund: Holzchemie, I vyd. str. 210, Leipzig 1928.
11. E. Hägglund, T. Johnson: Svensk. Kem. Tid. 41, 55, (1929) ref. Pap. Tr. Journal, 7, 81, (1936).
12. F. E. Brauns: Tappi 4, 157, 1949.
13. H. Erdtman: Tappi, 8, 346, 1949.
14. P. W. Lange: Svensk Pap. Tidning, Vol. 47, 262, (1944)
15. W. Sandermann: Svensk Pap. Tid. 4, 43, (1938)
16. K. Freudenberg: Pap. Fabr. 4, 34, 1938.
K. Freudenberg, F. Klink: Ber. 73, 1369 (1940).
17. K. Freudenberg: Das Papier 1, 209, (1947).
18. A. Wacek: Internationaler Holzmarkt, 20, 10, (1949).
19. Willstätter: Ber. 46 (II) 2401 (1913), Pap. Fab. 34, 287, (1939).
20. E. Schütz: Holzforschung, 2, 33-36 (1948).
21. C. Kullgren: Svensk Kem. Tid. 44, 15 (1932)
ref. Hägglund vid 5. (str. 153).
22. K. Freudenberg, F. Sohns, Ber. 66, 262 (1933).
23. E. Hägglund, T. Johnson, L. Holger Trygg: Cellchem. 2, 30, 1930.
24. P. Klasson: Ber. 53, 705, 1862-4 (1920)
25. G. Racky: Pap. Fabr. 18/19, 121 (1941)
26. R. Boríšek: Analyt. metody pre sulfit. výluh, Pap. a cel.
27. O. Kress-E. H. Voigtman. P. T. I. Ang. 17, 73, (1933).
28. Patentná literatúra: Zellstoff u. Pap. 10, 456 (1936).
29. H. Vogel: Sulfitové výluhy, Basilej 1948, Wepf & Co.
30. A. Schrohe: Pap. Fabr. 241, 1928.
31. W. Schmid: Pap. Fabr. 573 (1930).
32. H. K. Benson: Pap. Trade Journal, 20, 229, (1932).
33. A. Werth: Zellst. u. Pap. 10, 456 (1936).

Silikony

VOJTECH BYSTRICKÝ

Organicko-kremičitým slúčeninám už počiatkom tohto storočia veľkú pozornosť venoval Frederic S. Kipping, ktorý spolu so svojimi spolupracovníkmi položil základy organickej chémie kremíka a tým aj dnešnej makromolekulárnej chémie silikonov. V tejto súvislosti je zaujímavé pripomenúť si výrok Friedericha Wöhle-