Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 45 (1954)

Heft: 6

Artikel: Gewinnung und Charakterisierung von Natriumpektaten aus Zuckerrübenschnitzeln

Autor: Deuel, H. / Anyas-Weisz, L. / Solms, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-984046

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Gewinnung und Charakterisierung von Natriumpektaten aus Zuckerrübenschnitzeln

Von *H. Deuel, L. Anyas-Weisz* und *J. Solms*
(Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich)
(September 1954)

1. Literatur über die Pektinstoffe der Zuckerrübe

Über die Pektinstoffe der Zuckerrübe besteht eine umfangreiche Literatur[1–30]). Man hat sich für diese Verbindungen besonders deshalb interessiert, weil sie die technischen Methoden der Zuckerfabrikation wesentlich mitbestimmen und die Fabrikation stark stören können. Es fehlt jedoch auch nicht an Versuchen, aus Abfallstoffen bei der Zuckerfabrikation, vor allem aus den Zuckerrübenschnitzeln, technisch brauchbare Pektinstoffe zu gewinnen.

Unsere Kenntnisse von den Pektinstoffen der Zuckerrübe sind jedoch noch bemerkenswert gering. Dies mag u.a. mit der starken Fixierung der Pektinstoffe im Gewebe und ihrer schwierigen Reinigung zusammenhängen. Die Angaben über den Pektingehalt der Zuckerrübe variieren in weiten Grenzen, meist zwischen 27 und 45 % Pektin in der zuckerfreien Trockensubstanz. Diese Schwankungen dürften auf Unterschiede der Sorten, Vegetationsbedingungen und Analysenmethoden beruhen.

Während die Apfel- und Zitruspektine im wesentlichen partielle Methylester der Polygalakturonsäure darstellen, zeichnen sich die Pektinstoffe der Zuckerrübe dadurch aus, dass ihre sekundären Hydroxylgruppen zusätzlich partiell mit Essigsäure verestert sind. Der Azetylgehalt der isolierten Pektine variiert nach Angaben der Literatur vornehmlich zwischen 2 und 10 %.

Es gelingt, aus Zuckerrüben Pektine hohen Molekulargewichtes zu isolieren[19])[20])[31]). Trotzdem besitzen sie meist eine geringe Gelierkraft [7])[21])[32])[33]). Dieses Verhalten dürfte nicht immer auf einen Abbau der Pektin-Makromolekeln während der Gewinnung [34–36]) zurückzuführen sein. Man hat auch für die mangelnde Gelierfähigkeit hochmolekulare Begleitstoffe, Eiweisse und vor allem Polysaccharide, verantwortlich gemacht [32])[37]). Diese Ballaststoffe können 30—60 % der Pektinpräparate ausmachen, und sie sind äusserst schwer vom Pektin abzutrennen [23])[30])[32])[37])[38]). Aus den Pektinpräparaten kann reine Pektinsäure (Polygalakturonsäure) nur bei energischer chemischer Behandlung und unter starkem Abbau erhalten werden [39]).

Verschiedenen Autoren ist es jedoch gelungen, gelierfähige Rübenpektine zu gewinnen [40–44]). Nach neueren Untersuchungen scheint dazu nötig zu sein, dass die Azetylgruppen des Pektins weitgehend abgespalten sind. Dies kann durch saure Hydrolyse erfolgen [45])[46]), z.B. bei einem pH unter 1 und Temperaturen unter 50° C. Man kann nicht-gelierfähiges, azetylhaltiges Rübenpektin durch Deazetylierung gelierfähig machen. Bei einem Azetylgehalt von 5 %, bezogen

auf Reinpektin, lässt das Geliervermögen noch stark zu wünschen übrig [45][47]. Bei der direkten Gewinnung von gelierfähigem Pektin aus Zuckerrübenschnitzeln sollte dafür gesorgt werden, dass bereits während der Mazeration und Extraktion die Azetylgruppen abgespalten werden.

Es ist noch nicht genau abgeklärt, weshalb wenige Azetylgruppen die Gelierfähigkeit von Pektinen vermindern oder aufheben können. Die Gelierfähigkeit der Pektine beruht auf der Eigenschaft ihrer Fadenmolekeln, sich unter geeigneten Bedingungen zu dreidimensionalen Netzwerken zusammenzulagern. Es sind wohl vor allem Nebenvalenzbindungen, die diesen Zusammenhalt besorgen und zur Zusammenlagerung der Fadenmolekeln über grössere Haftbereiche führen. Im Gelee sind wohl kaum einzelne Haftpunkte für die Ausbildung der Netzwerke verantwortlich [47][48]. Es ist daher nicht anzunehmen, dass die gelierungshemmende Wirkung weniger Azetylseitengruppen auf einer Abdeckung zur Gelierung notwendiger funktioneller Gruppen beruht. Vielmehr dürften sterische Faktoren von Bedeutung sein, indem die Azetylseitengruppen eine Zusammenlagerung der Molekelketten über ganze Bereiche erschweren oder gar verunmöglichen. Es ist übrigens in der makromolekularen Chemie allgemein bekannt, dass durch die Einführung von wenigen Seitengruppen die Eigenschaften von Kettenmolekeln stark verändert werden können [49][50].

Auch durch Einwirkung von verdünntem Alkali sollte es nun möglich sein, die für die Gelierfähigkeit von Pektinen hinderlichen Azetylgruppen abzuspalten. Auf diesem Weg werden jedoch gleichzeitig die Methylester viel leichter mitverseift als bei der sauren Deazetylierung. Die alkalische Extraktion von Pektinstoffen aus Pflanzenmaterialien ist sehr lange bekannt [1]. In neuerer Zeit wurde sie besonders an Zitrustrestern [51] und Sisalabfällen [52][53] studiert.

In der vorliegenden Arbeit wird die alkalische Extraktion von Natriumpektaten (praktisch methoxylfrei) aus Zuckerrübenschnitzeln untersucht. Die isolierten Natriumpektate werden charakterisiert und besonders auf ihr Geliervermögen in Gegenwart von Ca-Ionen [51][54–56] geprüft.

2. Ergebnisse der eigenen Untersuchungen

In Tabelle 1 ist der Gehalt zweier Proben von Zuckerrübenschnitzeln an Pektinsäure und Azetylgruppen angegeben. Die erhaltenen Werte für Pektinsäure sind geringer als die Angaben der Literatur für Pektin; die letzteren beziehen sich auf an Ballaststoffen reiches Rohpektin. Die Rübenpektine sind in situ recht hoch azetyliert; ein Teil der Azetylgruppen rührt jedoch vielleicht von anderen Verbindungen her. Bemerkenswert ist der relativ geringe Veresterungsgrad der Pektine mit Methanol. Apfel- und Zitruspektine sind im Gewebe gewöhnlich höher mit Methanol verestert.

Tabelle 1

Charakterisierung der zur Natriumpektatgewinnung verwendeten Zuckerrübenschnitzel

Angaben pro 100 g lufttrockene Schnitzel

	Schnitzel 1		Schnitzel 3	
	%	Milliäq.	%	Milliäq.
Pektinsäure *)	16,72	95	16,75	95 **)
Azetylgruppen	3,44	80	5,85	136

* rein, gesamt ** zu 58 % mit Methanol verestert

In Tabelle 2 sind die Bedingungen zur Gewinnung von Natriumpektaten kurz angegeben. Um einen Kettenabbau der Pektatmolekeln zu vermeiden, wurde die Isolierung möglichst schonend vorgenommen. In der Tabelle 2 ist zudem die Ausbeute an rohem Natriumpektat und reiner, gesamter Pektinsäure angeführt.

Tabelle 2

Gewinnung von Natriumpektaten aus Zuckerrübenschnitzeln

Angaben pro 100 g lufttrockene Schnitzel

	Schnitzel 1	Schnitzel 2	Schnitzel 3
NaOH-Aufschluss			
Normalität der NaOH	0,07	0,10	0,50
Volumen der NaOH, Liter	1,8	2	0,8
Temperatur, ° C	30	45	18
Dauer, Std.	3	0,5	14
Extraktion			
Calgon, g	4	4	4
pH	7	7	7
Temperatur, ° C	80	75	80
Dauer, Std.	2	1	2,5
Ausbeute			
Rohes Natriumpektat, g	12,6	37,5	28,2
reine Pektinsäure, g	6,0	17,7	9,4
reine Pektinsäure, in % der gesamten Pektinsäure in den Schnitzeln	36	—	56

In Tabelle 3 sind schliesslich die gewonnenen Natriumpektate charakterisiert. Sie sind noch reich an schwer abtrennbaren Begleitstoffen. Auch durch mehrmalige Umfällung liessen sich diese Stoffe nicht abtrennen. Dabei handelt es sich vor allem um andere Polysaccharide, die eventuell kovalent am Pektin fixiert sind. Wegen dieser makromolekularen Verunreinigungen ist die viskosimetrische Beurteilung der Pektate fragwürdig. Die Pektate wiesen teils ein recht gutes Geliervermögen auf und können daher z. B. zur Puddingbereitung verwendet werden.

Tabelle 3

Charakterisierung der aus Zuckerrübenschnitzeln gewonnenen Natriumpektate

Angaben pro 100 g Natriumpektatpräparate

	Schnitzel 1	Schnitzel 2	Schnitzel 3
Wasser, %	8,2	—	8,4
Asche, %	7,9	—	6,2
reines Natriumpektat, %	53,5	53,2	37,4
Ballast, % (berechnet)	30,4	—	48,0
gesamte Pektinsäure, Milliäq.	270	269	189
mit Methanol veresterte Pektinsäure, Milliäq.	18	—	7
Azetylgruppen, Milliäq.	41	Spuren	16
Zähigkeitszahl Z	0,95	0,81	2,40
Reissfestigkeit der Ca-Gelees, cm Wassersäule	weiches Gelee	48—66	32

3. Experimentelles

Ausgangsmaterial: Die Untersuchungen wurden teils an Zuckerrübenschnitzeln des Handels, die als Futtermittel verwendet werden, ausgeführt («Schnitzel 1» und «Schnitzel 2»). Teils wurden frische Zuckerrüben der Sorte «Pedigree» verwendet. Die frischen Rüben wurden zerkleinert, in Alkohol 10 Minuten auf 70° C erhitzt, durch mehrmalige Extraktion mit 60%igem Alkohol vom Zucker befreit und getrocknet. 10 kg frische Rüben ergaben 0,54 kg lufttrockenes Material («Schnitzel 3»).

Zu Tabelle 1: Zur Bestimmung der gesamten Pektinsäure ergab die Dekarboxylierungsmethode unbrauchbare Werte, da die Begleitstoffe ebenfalls CO_2 abgeben [57][58]). Es wurde deshalb die Natriumazetatmethode [59][60]) verwendet. 2 g Schnitzel wurden mit alkoholischer Salzsäure und 50%igem Alkohol ausgewaschen. Die unveresterten Uronsäurekarboxyle wurden nach Perkolation

mit 1n-alkoholischer Natriumazetatlösung durch Titration der freigesetzten Essigsäure im Perkolat bestimmt. Anschliessend wurden sämtliche Estergruppen mit 1n-alkoholischer Natronlauge verseift, die Schnitzel mit alkoholischer Salzsäure und 50%igem Alkohol ausgewaschen und die gesamten Uronsäurekarboxyle ebenfalls mit Hilfe von Natriumazetat bestimmt.

Die Azetylgruppen der Schnitzel wurden in absolutem Alkohol mit p-Toluolsulfosäure als Katalysator in Äthylazetat übergeführt, das abdestilliert und titrimetrisch bestimmt wurde [48][61].

Zu Tabelle 2: Das Vorgehen beim Aufschluss der Schnitzel mit NaOH und bei der Extraktion der Natriumpektate geht aus den Angaben der Tabelle 2 hervor. Aus den Extrakten wurde das Pektat durch Zugabe von $CaCl_2$ ausgefällt. Der Kalziumpektatniederschlag wurde durch Waschen mit alkoholischer HCl und mit Alkohol in Pektinsäure übergeführt. Daraus wurde wiederum Natriumpektat gewonnen, und zwar durch Behandeln der Pektinsäure mit einem Überschuss eines Kationenaustauschers in der Na-Form und anschliessende Ausfällung mit Alkohol und Trocknung.

Praktischer als die für die Untersuchungen der Tabelle 2 verwendete Fällungsmethode ist die Fällung des im Extrakt vorhandenen Natriumpektates mit NaCl [62][63], dem mit Vorteil wenig $CaCl_2$ zugesetzt wird. Das derart gefällte Produkt kann leicht abgetrennt werden und verlangt keine weitere Nachbehandlung, da es bereits in wasserlöslicher Form erhalten wird.

Der Gehalt an Pektinsäure wurde titrimetrisch bestimmt [38][64][65].

Zu Tabelle 3: Die Mengen an Pektinsäure und Methylester wurden titrimetrisch und die Azetylgruppen nach der oben angegebenen Methode ermittelt. Die Viskosität, ausgedrückt als Zähigkeitszahl Z, wurde im Höppler-Viskosimeter bei 20° C bestimmt. $Z = \eta$ spez./c; c = Milliäq. gesamte Pektinsäure in 100 cm^3 Lösung [66].

Für die Charakterisierung der Gelees wurden Standardgele folgender Zusammensetzung verwendet: 12 g Natriumpektatpräparat, 120 g Zucker und 1,6 bis 6,4 g Natriumpyrophosphat wurden trocken gemischt und zu einer warmen Suspension von 70 g Magermilchpulver in ca. 850 cm^3 Wasser gegeben. Die Mischung wurde vorsichtig erhitzt, auf 1000 g eingekocht, in Standardgläser gefüllt und bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Die Reissfestigkeiten der Gelees wurden mit Hilfe des Tarr-Baker-Geltesters gemessen [67–69].

4. Anhang. Verwendung von Pektaten

Für Apfel- und Zitruspektate sind bereits viele Verwendungsmöglichkeiten vorgeschlagen worden. Zuckerrübenpektate dürften sich für die gleichen Zwecke eignen. Wegen der relativ geringen Herstellungskosten sind Pektate nicht nur als Geliermittel, sondern auch für zahlreiche industrielle Zwecke, anstelle anderer Polymerer, brauchbar. Einige mögliche Anwendungsgebiete seien im folgenden aufgezählt:

1. Geliermittel. Zur Gewinnung von Gelees, Puddingen, Sulzen, Crèmen usw. [24][51][56][70–92]. Als Agar-Ersatz für bakteriologische Nährböden [93].
2. Verdickungsmittel. Anstelle anderer Polysaccharide z.B. in der Kosmetik und bei der Tablettenfabrikation [71][94][95].
3. Klebemittel [10][96].
4. Schlichtmittel [97].
5. Glätten und Imprägnieren von Papier [51].
6. Zusatz bei der Zerstäubungstrocknung zur Gewinnung leichter löslicher Produkte. Fruchtsafttrockenpräparate [51][98].
7. Schutzschichten um Früchte usw. [51][80][94][99–105].
8. Klärungsmittel. Klärwirkung bei Koagulation des Pektates durch Elektrolyte und andere Verbindungen. Fruchtsaftklärung [51][105][106].
9. Aufrahmen von Kautschuklatex [51][71][107—110].
10. Schädlingsbekämpfungsmittel, z.B. am Blatt haftende Nikotinpektate [51][111—113].
11. Schutzkolloid für anorganische Kolloide wie Druckfarben, photographische Emulsionen usw.[51].
12. Zusatz zu Baustoffen [114][115].
13. Metallhärtung [51][116].
14. Adsorptionsmittel zur Chromatographie [117] und Ionenaustauscher.
15. Fasergewinnung [94][118–120].
16. Neutralisation von Magensäure.
17. Gewinnung von Derivaten, Abbauprodukten usw., z.B. Pektinsäure-Glykolestern, formaldehyd-vernetzten Pektinsäuren und Galakturonsäure [51][121].

Die vorliegende Arbeit wurde durch Mittel aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes ermöglicht. Wir danken bestens für diese Unterstützung.

Zusammenfassung

Die Literatur über die Pektinstoffe der Zuckerrübe wird kurz besprochen.

Aus Zuckerrübenschnitzeln lassen sich unter alkalischen Bedingungen in guter Ausbeute hochmolekulare Natriumpektate gewinnen. Diese bilden in Gegenwart von Ca-Ionen zuckerarme Gelees.

Einige Anwendungsmöglichkeiten für Natriumpektate werden aufgezählt.

Résumé

La littérature des matières pectiques de betteraves sucrières est brièvement discutée.

Une méthode d'extraction des pectates de sodium avec un poids moléculaire élevé des pulpes de betteraves sucrières est décrite. En présence des sels de calcium, les pectates de sodium forment des gels avec peu de sucre déjà.

Quelques applications des pectates de sodium sont discutées.

Summary

The literature on pectic substances of sugar beets is discussed.

An alcaline extraction method of sodium pectates of high molecular weights from sugar beet pulp is described. These sodium pectates form low-solid gels with calcium ions.

Some applications of sodium pectates are reviewed.

Literatur

1) *H. Braconnot*, J. chim. méd. **5**, 166 (1839); J. pr. Chem. **21**, 24 (1840).
2) *K. Smolenski, E. Smolenska, A. Komornicka* und *W. Stypinsky*, Ref. Chem. Ctrbl. **1924**, II, 316.
3) *K. Smolenski*, Ref. Chem. Ctrbl. **1924**, II, 2140.
4) *F. Ehrlich* und *R. v. Sommerfeld*, Bioch. Z. **168**, 263 (1926).
5) *E. K. Nelson*, Am. Chem. Soc. **48**, 2945 (1926).
6) *K. Smolenski* und *W. Wlostowska*, Ref. Chem. Ctrbl. **1928**, II, 439.
7) *A. I. Codling* und *H. E. Woodman*, J. Agr. Sci. **19**, 701 (1929).
8) *K. Smolenski, W. Wlostowska* und *A. Mlynarski*, Ref. Chem. Ctrbl. **1930**, II, 1527.
9) *H. Colin, P. Billon* und *A. Miossec*, Ref. Chem. Ctrbl. **1931**, II, 1072.
10) *F. Ehrlich*, Encyclopaedie der techn. Chemie, Ullmann **8**, 309 (1931).
11) *P. B. Myers* und *G. L. Baker*, Delaware Agr. Exp. Stat. **187**, 1 (1934).
12) *G. Mezzadroli* und *A. Amati*, Ref. Chem. Ctrbl. **1935**, I, 1140.
13) *H. Colin*, Ref. Chem. Ctrbl. **1936**, I, 208, 1331, 2644.
14) *M. J. Nachmanowitsch* und *S. L. Bermann*, Ref. Chem. Ctrbl. **1937**, I, 3236.
15) *H. Bock*, Ctrbl. Zuckerind. **48**, 591 (1940).
16) *K. M. Friedmann* und *N. W. Stratanowski*, Ref. Chem. Ctrbl. **1940**, II, 699.
17) *T. K. Gaponenkow*, Ref. Chem. Ctrbl. **1941**, I, 2875.
18) *M. Cerny*, Ref. Chem. Ctrbl. **1942**, II, 723.
19) *H. Bock*, Theorie und Praxis der Pektingewinnung, Karlsruhe, 1943, als Manuskript in englischer Übersetzung von *D. W. Grover*.
20) *S. Säverborn*, Diss., Uppsala, 1945.
21) *E. Roboz* und *A. v. Hook*, Proceedings Fourth General Meeting, Am. Soc. Sugar Beet Techn. 574, 1946.
22) *B. Vollmert*, Angew. Ch. **59**, 177 (1947).
23) *F. A. Henglein* und *B. Vollmert*, Makromol. Ch. **2**, 77 (1948).
24) *P. T. Miller* und *J. W. Savage*, Chemurgic Digest **7**, 21 (1948).
25) *S. Stoikoff*, diese Mitt. **39**, 292 (1948).
26) *M. Hann*, Makromol. Ch. **4**, 184 (1949).
27) *G. Jakovliv*, Ind. Agr. Alim. **66**, 47 (1949).
28) *B. Hottenroth*, Die Pektine und ihre Verwendung, München, 1951.
29) *Z. I. Kertesz*, The Pectic Substances, New York, 1951.
30) *H. Deuel, J. Solms* und *H. Altermatt*, Vierteljahrsschrift Naturforschende Gesellschaft Zürich **98**, 49 (1953).
31) *A. Tiselius* und *B. Ingelman*, Ref. Chem. Abstr. **38**, 4465 (1944).
32) *E. W. Bennison* und *F. W. Norris*, Biochem. J. **33**, 1443 (1939).
33) *P. T. Miller*, Ref. Food. Ind. **22**, 900 (1950).
34) *E. Afferni*, Ref. Chem. Ctrbl. **1938**, I, 1023.
35) *F. Henglein*, J. Makromol. Ch. **1**, 121 (1943).

[36]) *G. Schneider* und *H. Bock*, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 1617 (1937).
[37]) *L. Malsch*, Bioch. Z. **309**, 283 (1941).
[38]) *L. Anyas-Weisz*, *J. Solms* und *H. Deuel*, diese Mitt. **42**, 91 (1951).
[39]) *S. Ono*, Bull. Agr. For. Taihoku Imp. Univ. **1**, 1 (1940).
[40]) *L. Wallerstein*, U. S. Pat. 2008999 (1935).
[41]) *R. H. McDowell* und *H. P. Bulmer & Co. Ltd.*, Brit. Pat. 555 842 (1943); Ref. Chem. Abstr. **39**, 998 (1945).
[42]) *Z. I. Kertesz*, German Pectin Industry during World War II, London, 1945.
[43]) *C. L. Hinton*, Technical Aspect of Pectin Manufacture in Germany, London, Final Report No. 388, 1946.
[44]) *F. A. Henglein* und *M. Hann*, Z.U.L. **92**, 178 (1951).
[45]) *E. L. Pippen*, *R. M. McCready* und *H. S. Owens*, Am. Chem. Soc. **72**, 813 (1950).
[46]) *D. T. Berglund*, Franz. Pat. 966 154 (1950).
[47]) *J. Solms* und *H. Deuel*, Helv. Chim. Acta **34**, 2242 (1951).
[48]) *J. Solms*, Diss., ETH, Zürich, 1951.
[49]) *H. Deuel* und *H.. Neukom*, J. Polymer Sci. **4**, 759 (1949).
[50]) *H. Deuel* und *G. Huber*, Helv. Chim. Acta **33**, 10 (1950).
[51]) *W. E. Baier* und *C. W. Wilson*, Ind. Eng. Chem. **33**, 287 (1941).
[52]) *R. J. Browne*, Brit. Pat. 556 808 (1943).
[53]) *Anonym*, Food Manuf. **24**, 245 (1949).
[54]) *G. L. Baker* und *M. W. Goodwin*, Delaware Agr. Exp. Stat. **234**, 1 (1941).
[55]) *G. L. Baker* und *M. W. Goodwin*, Delaware Agr. Exp. Stat. **246**, 1 (1944).
[56]) *C. H. Hills*, *I. W. White* und *G. L. Baker*, Proc. Inst. Food Techn. **3**, 47 (1942).
[57]) *H. Colin* und *S. Lemoyne*, Ref. Chem. Ctrbl. **1939**, II, 1591.
[58]) *G. Huber*, Diss., ETH, Zürich, 1951.
[59]) *M. Lüdtke*, Z. angew. Ch. **48**, 650 (1935).
[60]) *M. Lüdtke* und *H. Felser*, Bioch. Z. **294**, 390 (1937).
[61]) *K. Freudenberg* und *A. Harder*, in *H. Meyer*, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Wien, 1938, p. 432.
[62]) *L. Anyas-Weisz* und *H. Deuel*, Helv. Chim. Acta **33**, 559 (1950).
[63]) *H. S. Owens*, *R. M. McCready* und *W. D. Maclay*, U. S. Pat. 2 496 306 (1950).
[64]) *H. Deuel*, Ber. Schweiz. Bot. Ges. **53**, 219 (1943).
[65]) *H. Deuel*, *J. Solms* und *L. Anyas-Weisz*, Helv. Chim. Acta **33**, 2171 (1950).
[66]) *H. Deuel* und *F. Weber*, Helv. Chim. Acta **28**, 69 (1945).
[67]) *G. L. Baker*, Ind. Eng. Chem. **18**, 89 (1926); Fruit Prod. J. **17**, 329 (1938).
[68]) *H. Neukom*, Diss., ETH., Zürich, 1949.
[69]) *H. Neukom*, diese Mitt. **39**, 21 (1948).
[70]) *N. M. Mnookin*, U. S. Pat. 2 207 299 (1940).
[71]) *Anonym*, Chem. Age **44**, 281 (1941).
[72]) *C. W. Kaufmann*, *E. R. Fehlberg* und *A.G.Olsen*, Food Ind. **14/15**, 57/58 (1942/43).
[73]) *G. L. Baker*, Food Packer **25**, 31 (1944).
[74]) *G. L. Baker*, *R. E. Buck* und *H. H. Mottern*, Food Ind. **16**, 100 (1947).
[75]) *R. M. McCready*, *H. S. Owens* und *W. D. Maclay*, Food Ind. **16**, 69 (1944).
[76]) *H. S. Owens*, *R. M. McCready* und *W. D. Maclay*, Ind. Eng. Chem. **36**, 936 (1944).
[77]) *V. E. Pollari*, *W. G. Murray* und *G. L. Baker*, Fruit Products J. **25**, 6 (1945).
[78]) California Fruit Growers Exchange, «Exchange Pectin L.M.», Ontario, 1946.
[79]) *R. M. McCready*, *H. S. Owens*, *A. D. Shepherd* und *W. D. Maclay*, Ind.Eng.Chem. **38**, 1254 (1946).

[80]) *W. D. Maclay* und *H. S. Owens*, Chemurgic Digest **6**, 325 (1947).
[81]) *H. H. Hall* und *F. J. Fans*, The Confectioner, October, 1946.
[82]) *G. J. Jakovliv*, Ind. Agr. Alim. **66**, 47 (1949).
[83]) *H. S. Owens, R. M. McCready* und *W. D. Maclay*, Food Technol. **3**, 77 (1949).
[84]) *B. Hottenroth*, Die Lebensmitt. Ind. **2**, 108 (1950).
[85]) *C. W. Kaufmann*, U. S. Pat. 2 533 471 (1950).
[86]) *H. Ohler*, Stärke **2**, 302 (1950).
[87]) *G. L. Baker* und *M. Olliver*, Brit. Pat. 653 527 (1951).
[88]) *W. E. Barch*, U. S. Pat. 2 559 338 (1951).
[89]) *W. Ludorff* und *G. Wünsche*, Dtsch. Lebensmitt. Rdsch. **47**, 161 (1951).
[90]) *A. D. Shepherd, R. M. McCready* und *H. S. Owens*, Food Eng. **23**, 44 (1951).
[91]) *H. Gudjons*, Dtsch. Lebensmitt. Rdsch. **49**, 40 (1953).
[92]) *G. H. Joseph*, Food Eng. **25**, 71 (1953).
[93]) *R. M. McCready, H. S. Owens* und *W. D. Maclay*, Science **97**, 428 (1943).
[94]) *W. D. Maclay* und *H. S. Owens*, West. Reg. Res. Labor., Albany, Calif., Op. 5329.
[95]) *G. Arend* und *J. Arend*, Die Tablettenfabrikation, Berlin, 1938.
[96]) *M. Jarmolinski*, Soviet Sugar A. 42—43 (1933); Ref. Chem. Ctrbl. **1934**, II, 352.
[97]) *Anonym*, Melliand Textilber. **19**, 122, 219 (1938).
[98]) *C. W. Wilson*, U. S. Pat. 1 975 998 (1934).
[99]) *W. V. Cruess*, Fruit Prod. J. **28**, 39 (1948).
[100]) *W. D. Maclay* und *H. S. Owens*, Modern Packaging Mag. Sept. (1948).
[101]) *T. H. Schultz, H. S. Owens* und *W. D. Maclay*, J. Colloid Sci. **3**, 53 (1948).
[102]) *H. S. Owens* und *T. H. Schultz*, U. S. Pat. 2 517 595 (1950).
[103]) *G. R. Waller* und *G. L. Baker*, Agr. Food Chem. **1**, 1213 (1953).
[104]) *J. C. Miers, H. A. Swenson, T. H. Schultz* und *H. S. Owens*, Food Technol. **7**, 229 (1953).
[105]) *B. Ekholm*, Svensk Papperstidn. **52**, 227 (1949).
[106]) *H. Deuel, J. Solms* und *A. Denzler*, Helv. Chim. Acta **26**, 1672 (1953).
[107]) *California Fruit Growers Exchange*, Brit. Pat. 472 912 (1937).
[108]) *C. W. Wilson*, Rubber Age **51**, Mai (1942).
[109]) *C. W. Wilson*, U. S. Pat. 2 381 706 (1945); 2 421 108, 2 421 107 (1947).
[110]) *H. K. Livingston*, Ind. Eng. Chem. **39**, 550 (1947).
[111]) *Sch. A.*, Chem. Ztg. **66**, 438 (1942).
[112]) *W. E. Baier*, U. S. Pat. 2 207 694 (1940).
[113]) *C. W. Wilson*, U. S. Pat. 2 207 185 (1940).
[114]) *P. Hussmann*, Deutsches Pat. 800 376 (1950).
[115]) *H. Werner*, Deutsches Pat. 804 656 (1951).
[116]) *C. W. Wilson*, Brit. Pat. 532 807 (1941).
[117]) *A. Di Giacomo* und *G. Rispoli*, Boll. Lab.Chim.Provinciali (Bologna) **1**, 13 (1950).
[118]) *H. R. Mauersberger*, Rayon Text. Monthly **21**, 677, 743 (1940).
[119]) *R. Klatt*, Chemie (Prag) **4**, 194/219 (1948).
[120]) *H. S. Owens* und *H. Lotzkar*, U. S. Pat. 2 495 757 (1950).
[121]) *E. Roboz*, Report, Sugar Research Found. No. **51**, 1949.