

# Die Entsäuerung und Entsalzung von Obstsäften und Konzentraten mit Kunstharz- Austauschern (Wofatit)

Autor(en): **Hadorn, H.**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **37 (1946)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983472>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Die Entsäuerung und Entsalzung von Obstsäften und Konzentraten mit Kunstharz-Austauschern (Wofatit)

Von *H. Hadorn*

(Aus dem Laboratorium des Eidg. Gesundheitsamtes in Bern)

Unter Austauschern versteht man feste Stoffe, die eine Ionenart gegen eine andere in Lösung befindliche Ionenart in äquivalenter Menge auszutauschen vermögen. Dieser Vorgang beruht zum Teil auf Adsorption, zum Teil auf chemischer Bindung. Er führt zu einem Gleichgewicht und ist umkehrbar.

Die Enthärtung von Wasser mit Hilfe von Austauschern ist seit langer Zeit bekannt und wird im Grossen angewendet. Früher hat man für diesen Zweck ausschliesslich gewisse natürliche Stoffe, wie Zeolithe und Grünsande, gebraucht, später auch künstlich hergestellte anorganische Stoffe, die sog. Permutite.

Seit einigen Jahren werden ebenfalls Kunstharze mit grossem Erfolg verwendet. Neben der Enthärtung von Wasser, die von *A. Richter*<sup>1)</sup> und von *W. Wesly*<sup>2)</sup> eingehend studiert worden ist, gestatten diese synthetischen Austauscher auch die Rückgewinnung von wertvollen Stoffen aus verdünnten Lösungen, z.B. von Abfallsäure oder von Kupfer aus verdünnter ammoniakalischer Lösung. Sie werden weiterhin verwendet zur Reinigung kolloidaler Lösungen von Elektrolyten, zur Anreicherung von Betainen, Eiweisshydrolysaten, zur Reinigung von Farbstoffen und zur Entsalzung biologischer Flüssigkeiten.

In den letzten Jahren hat die Entsäuerung von Obstsäften und die Herstellung der schmackhaften und sehr begehrten Obstsaftkonzentrate immer mehr an Bedeutung gewonnen. In einer früheren Arbeit<sup>3)</sup> wurden bereits die verschiedenen Entsäuerungsverfahren für Obstsäfte erwähnt. Es wurde nun die Frage aufgeworfen, ob die künstlichen Austauscher zur Entsäuerung von Obstsäften geeignet seien. Ein Birnenkonzentrat des Handels, das angeblich mit Wofatit entsäuert worden war, unterschied sich in seinen Gehaltszahlen kaum von einem mit Alkalilauge entsäuerten Konzentrat. Es schien mir daher von Interesse, die Wirkung von Austauschern auf Obstsäfte näher zu studieren. In der vorliegenden Arbeit wird durch Versuche gezeigt, dass sich Obstsäfte mit Hilfe von Wofatit vorzüglich entsäuern und praktisch vollständig entsalzen lassen. Die Zusammenhänge zwischen Wofatitmenge, adsorbierter Säure, der entsäuerten Saftmenge, sowie der Reaktionszeit werden erörtert.

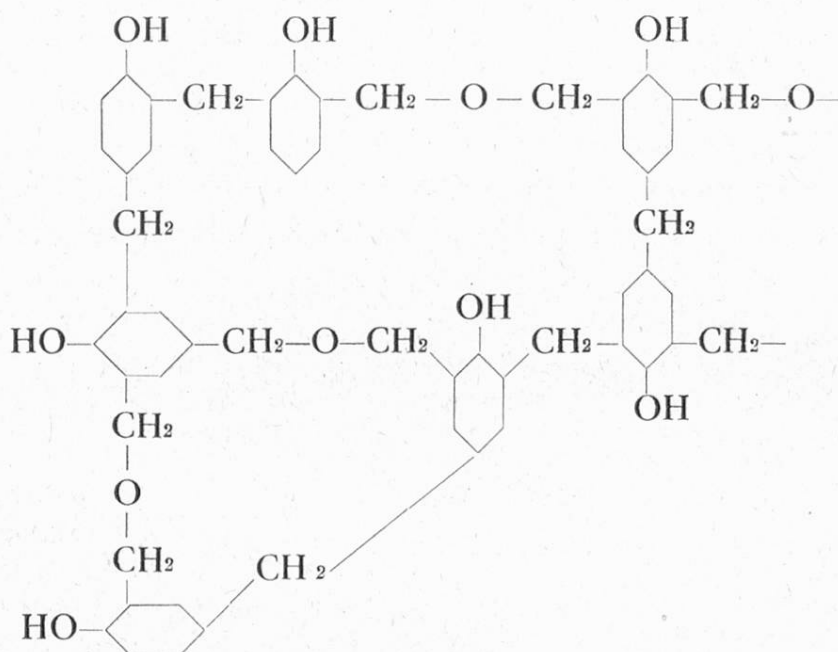
## *Theoretisches*

Es sind vor allem 2 Gruppen von Austauschern von Wichtigkeit:

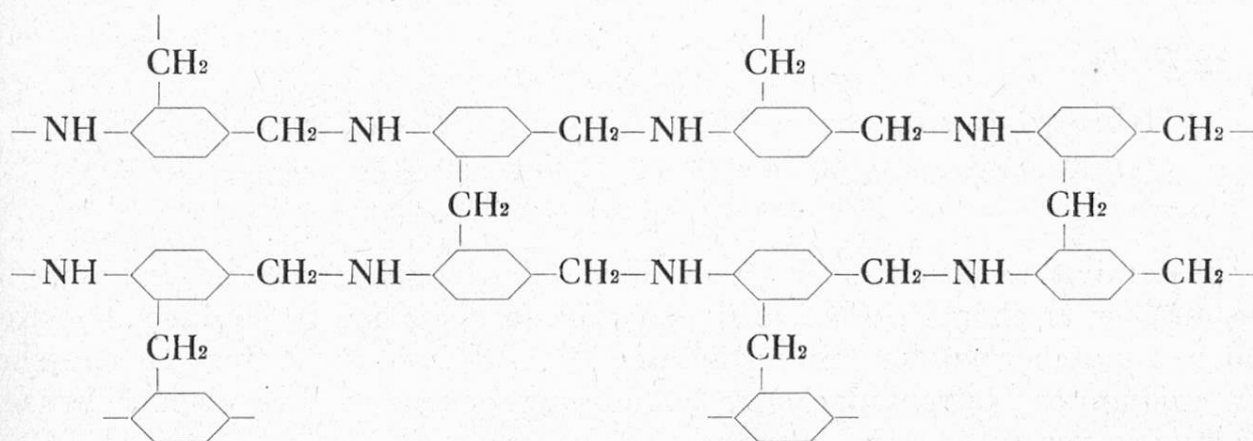
1. Austauscherharze sauren Charakters, die zum Kationen- oder Wasserstoffaustausch befähigt sind.
2. Austauscherharze basischen Charakters, die Anionen- oder Hydroxylionen auszutauschen vermögen.

Bei den Austauschern sauren Charakters handelt es sich um Kondensationsprodukte mehrwertiger Phenole mit Formaldehyd, also um Harze vom Bakelit-typ, während die Austauscherharze basischen Charakters sich im Grundkörper an die Kondensationsprodukte von Anilinen mit Aldehyden anlehnen, also den Aminoplasten nahe stehen. Alle diese Kondensationsprodukte sind hochmolekulare Verbindungen, entstanden durch dreidimensionale Vernetzung zahlreicher aromatischer Kerne. Sie stellen unlösliche, in Wasser quellbare Gele mit grosser innerer Oberfläche dar. Nach *Houwink*<sup>4)</sup> kommt ihnen ungefähr folgende Struktur zu:

*Phenolformaldehyd-Kunstharz*



*Anilinharz*

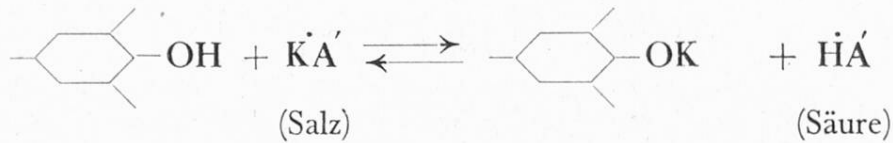


Nach einer Mitteilung von *R. Griessbach*<sup>5)</sup> (I.G.-Farbenindustrie) wurden nun in diese beiden Grundtypen von Harzen in systematischen Arbeiten stark

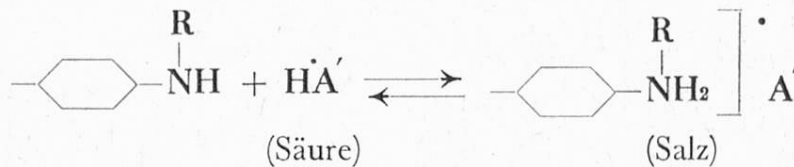
saure, bzw. stark basische Gruppen tragende Komponenten, wie aliphatisch oder aromatisch gebundene Sulfosäuren, bzw. aliphatische und aromatische Polyamine oder Ammoniumverbindungen einkondensiert. Auf diese Weise werden Mischharze erhalten, deren Eigenschaften innerhalb weiter Grenzen abgewandelt werden können.

### Reaktionen beim Ionenaustausch

Die Phenolkunstharze enthalten zahlreiche phenolische und ev. noch andere saure Gruppen, die mit Kationen nach folgendem Schema in Reaktion treten können:

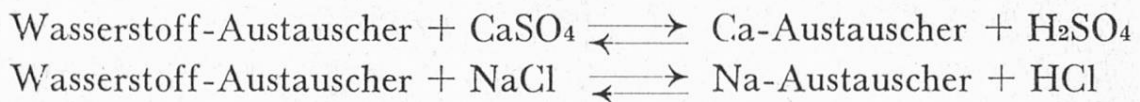


Die Anilinkunstharze enthalten zahlreiche basische Aminogruppen (primäre oder sekundäre), die mit Säuren unter Salzbildung nach folgendem Schema reagieren:

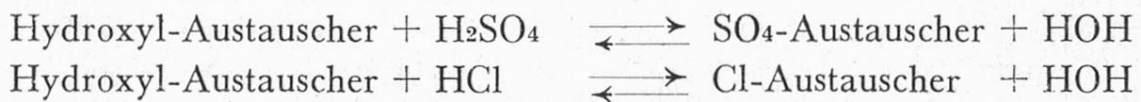


Bei der Wasserentsalzung verläuft der Vorgang in folgenden Stufen:

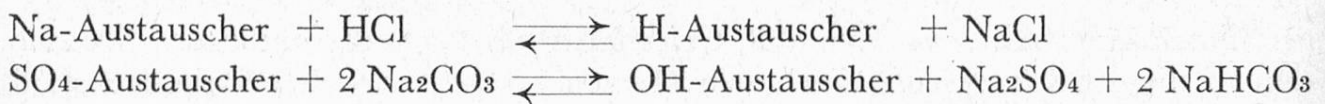
#### 1. Stufe



#### 2. Stufe



Alle diese Reaktionen führen zu einem Gleichgewichtszustand, bei dem die Austauscher erschöpft sind. Die Regenerierung derselben ist einfach. Die Kationenaustauscher werden mit verdünnter Mineralsäure, die Anionenaustauscher mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung behandelt. Die oben stehenden Reaktionen verlaufen dann in umgekehrter Richtung:



## Experimentelles

Zu den Versuchen wurden die Präparate Wofatit M (Anionenaustauscher) und Wofatit KS (Kationenaustauscher) der Firma I.G.-Farbenindustrie verwendet, die uns durch Vermittlung der Teerfarben Aktiengesellschaft Zürich in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt wurden, wofür wir dieser Gesellschaft bestens danken.

### Apparatur

Sie besteht aus einem weiten Glasrohr, das unten verengt ist und mit Siebplättchen oder Glaswolle versehen wird. Um eine gleichmässige, luftfreie Schicht zu erhalten, wird der in Wasser gequollene Wofatit von oben in das mit Wasser gefüllte Rohr eingefüllt. Die Regenerierungsflüssigkeit und die zu behandelnden Lösungen werden aus einem höher gestellten Vorratsgefäss (Tropftrichter) durch einen Gummischlauch von unten durch die Wofatitschicht gedrückt. Ein Glashahn dient zur Regulierung der Durchflussgeschwindigkeit.

### Betrieb

Von der I.-G. Farbenindustrie wurden uns folgende Angaben gemacht:

Der in lufttrockenem Zustand angelieferte Wofatit ist vor der Inbetriebnahme während 24 Stunden in Wasser zu quellen. Der Wofatit M (Anionenaustauscher) ist vor dem ersten Gebrauch mit 7%iger Sodalösung zu aktivieren. Für 1 Liter Wofatit verwendet man ca. 10 Liter Sodalösung, die man langsam von unten durch das Filter drückt, bis das Filtrat im Überlauf deutlich alkalisch reagiert. Hierauf lässt man den Wofatit  $\frac{1}{2}$  Stunde unter der Sodalösung stehen. Anschliessend drückt man den Rest der Sodalösung in genau der gleichen Weise durch das Filter, wobei man nochmals eine Pause von 10 Minuten einschaltet. Die Geschwindigkeit ist so einzustellen, dass pro Stunde und Liter eingefülltem Wofatit etwa 5 Liter Sodalösung filtriert werden. Die Schicht wird anschliessend gut ausgewaschen und ist sodann gebrauchsfertig. Die Durchflussgeschwindigkeit der zu entsäuernden Lösung ist so zu regulieren, dass pro Liter Wofatit in der Stunde 5–10 Liter Lösung durchfliessen. Die erschöpfte Wofatitschicht ist wiederum mit 7%iger Sodalösung zu regenerieren. Zur Regenerierung des erschöpften Wofatits M sind pro kg gebundenem  $\text{SO}_3$  5,3–6,6 kg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erforderlich.

Der Wofatit KS (Kationenaustauscher) wird vor der ersten Benützung in analoger Weise, wie beim Wofatit M beschrieben wurde, aber mit 5 Liter 7,5%iger Salzsäure pro Liter Wofatit aktiviert und nach der Erschöpfung regeneriert. Beim Entbasen von Lösungen soll die Geschwindigkeit so reguliert werden, dass pro Liter Wofatit in der Stunde ca. 5 Liter Flüssigkeit filtriert werden. Die Regenerierung des erschöpften Wofatits erfordert pro kg gebundenem CaO 3–3,5 kg 100%ige HCl.

### I. Entsäuern von frischem Apfelsaft mit Wofatit M

In eine Röhre von 22 mm lichter Weite wurde eine 50 cm hohe Schicht von vorschriftsgemäss über Nacht in Wasser gequollenem Wofatit M (Anionenaustauscher) eingefüllt. Sie betrug  $190 \text{ cm}^3$ . Der Wofatit wurde zunächst mit 2 Liter 7,5 %iger Sodalösung aktiviert. Zu Beginn entwickelte sich Kohlensäure, und die ausfliessende Lösung war stark sulfathaltig. Die so behandelte Schicht wurde

gründlich mit dest. Wasser nachgewaschen und dann der zu entsäuernde, vorher geschönte Apfelsaft mit einer Geschwindigkeit von 1 Liter/Std. durchfließen gelassen.

Der ausfließende Saft reagierte neutral (pH = 7—7,5). Die Farbe hatte nach braun umgeschlagen, genau wie bei der Neutralisation eines Saftes mit Natronlauge. Die Wofatitschicht (190 cm<sup>3</sup>) war erschöpft, nachdem etwa 1,2 Liter Saft durchgeflossen waren. Der weiter durchfließende Saft war nur unvollständig entsäuert. Die Zusammensetzung des Saftes vor und nach der Entsäuerung geht aus der Tabelle 1 hervor.

*Tabelle 1*  
*Zusammensetzung von natürlichem und entsäuertem Apfelsaft*

		ursprünglicher Saft	mit Wofatit M entsäuert
Extrakt direkt ( <i>v. Fellenberg</i> <sup>6</sup> )	g/l	112,9	105,3
Extrakt indirekt	g/l	117,6	110,3
Dichte		1,0454	1,0426
Zucker nach Inversion	g/l	88,6	87,0
freie Säure (ber. als Äpfelsäure)	g/l	5,33	0
gebundene Säure (ber. aus Aschenalkalität)	g/l	2,04	1,86
freie + gebundene Säure	g/l	7,37	1,86
pH		3,3	7,0
Asche	g/l	2,53	2,30
CaO	g/l	0,083	0,080
K <sub>2</sub> O	g/l	1,43	1,30
Na <sub>2</sub> O	g/l	0,055	0,049
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/l	0,123	0,043

Der Saft ist vollständig entsäuert worden, ohne dass irgendwelche neuen Stoffe hineingelangt sind. Der entsäuerte Saft ist etwas verdünnter. Offenbar ist er durch Zufluss von etwas Spülwasser ein wenig verdünnt worden. Auffällig ist, dass im entsäuerten Saft der Phosphatgehalt auf 35 % des ursprünglichen Gehalts, also auf ziemlich genau  $\frac{1}{3}$  gesunken ist. Im ursprünglichen, ziemlich sauren Saft vom pH = 3,5 liegen primäre Phosphate vor. Bei der Entsäuerung werden wahrscheinlich die tertiären Phosphate gebildet, während von 3 Mol Phosphorsäure 2 durch den Wofatit gebunden werden, nach der Gleichung:



## II. Entbasen von Apfelsaft

Der Wofatit KS (Kationenaustauscher) wurde nach dem Quellen in Wasser in die Apparatur eingefüllt und mit 7,5 %iger Salzsäure aktiviert. Nachdem die Schicht mit destilliertem Wasser säurefrei ausgewaschen war, wurde der Saft durchgetrieben. Nach dem Durchfliessen schmeckte er stark sauer, ähnlich wie Zitronensaft. Die Gehaltszahlen vor und nach dem Entbasen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

		ursprünglicher Saft	mit W ofatit KS entbast
freie Säure	g/l	6,29	7,59
pH		3,30	2,20
Asche	g/l	2,17	Spur
Aschenalkalität		32,0	0

Nach dem Entbasen sind die Metalle nahezu quantitativ entfernt. Die puffernde Wirkung der Kalium- und Kalziumsalze ist verschwunden, daher ist die Äpfelsäure relativ stark dissoziiert, und der Saft besitzt ein niedrigeres pH. Der saure Geschmack eines Saftes ist ja nicht nur vom Gehalt an freier Äpfelsäure, sondern auch vom Aschengehalt des Saftes abhängig. Man trifft gelegentlich Äpfelsäfte mit hohem Säuregehalt (8—9 g/l) an, die sehr aromatisch und nicht auffallend sauer schmecken.

## III. Entsalzen von Apfelsaft

Zur vollständigen Entsalzung wurde der nach II entbastete Saft anschliessend in der Wofatitschicht M entsäuert. Der ausfliessende Saft war braun gefärbt, reagierte schwach sauer (pH = 4,2) und schmeckte rein süss, ohne Aroma oder sauren Geschmack. Er wurde im Vakuum bei 35—40° zu einem Konzentrat eingedickt. Dieses war gelbbraun gefärbt und unterschied sich hinsichtlich Geschmack kaum von einem Invertzuckersirup. In der Tabelle 3 sind die Gehaltszahlen dieses entbasteten und entsäuerten Konzentrates mit denen eines nicht entsäuerten Konzentrates aus dem Handel verglichen.

Tabelle 3

Zusammensetzung eines nicht ensäuerten und eines entsalzten Konzentrats

		nicht ensäuertes Konzentrat	mit Wofatit entbast und ensäuert
Extrakt (Methode v. Fellenberg <sup>6</sup> )	0/0	78,9	79,0
Zucker nach Inversion	0/0	61,5	71,5
freie Säure	0/0	2,91	0,04
gebundene Säure (ber. aus Aschenalkalität)	0/0	1,55	0
freie + gebundene Säure	0/0	4,46	0,04
Sorbit	0/0	4,28	3,04
pH		3,37	3,90
Asche	0/0	2,08	0,02
Aschenalkalität cm <sup>3</sup> n-Lauge / 100 g		23,1	0
CaO	0/0	0,24	—
K <sub>2</sub> O	0/0	0,92	—
Na <sub>2</sub> O	0/0	0,066	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0/0	0,111	0,0031

Asche und Säure sind im entsalzten Produkt nahezu quantitativ entfernt worden. Seine Trockensubstanz besteht aus organischen, nicht ionisierbaren Bestandteilen (Zucker, Sorbit).

#### IV. Sättigung und Regenerierung des Wofatits

Der Wofatit M kann nur eine begrenzte Menge Säure aufnehmen, dann ist er gesättigt, und der Saft fließt unvollständig ensäuert durch. Für die Praxis ist es wichtig, zu wissen, welche Saftmenge mit einem bestimmten Quantum Wofatit ensäuert werden kann. Verschiedene voneinander unabhängige Versuche ergaben eine gute Übereinstimmung. Die Tabelle 4 gibt Aufschluss über die Dimensionen der Apparatur sowie über die Saft- und Säuremengen.



*Tabelle 4*  
*Das Säurebindungsvermögen des Wofatits*

	Versuch 1 natürlicher Saft	Versuch 2 entbaster Saft
Rohrdurchmesser	2,2 cm	4,6 cm
Schichthöhe	50 cm	30 cm
Wofatitvolumen	190 cm <sup>3</sup>	700 cm <sup>3</sup>
freie Säure des Saftes	5,33 g/l	6,85 g/l
entsäuerte Saftmenge	1,2 Liter	3,5 Liter
gebundene Säuremenge	6,4 g	24,0 g
Säurebindungsvermögen (g Äpfelsäure pro Liter Wofatit)	33,7 g	34,3 g

Die Durchflussgeschwindigkeit wurde so eingestellt, dass pro Liter Wofatit stündlich ca. 5 Liter Saft durchflossen. Unter diesen Bedingungen nimmt 1 Liter Wofatit ca. 34 g Äpfelsäure auf. Im Versuch 2 gelang es, bei ganz langsamem Durchfliessen der letzten Anteile Saft, die entsäuerte Saftmenge auf 4,0 Liter zu steigern, was einer gebundenen Äpfelsäuremenge von 39,1 g/l Wofatit entspricht. In der Praxis wird man sich wahrscheinlich mit einem Säurebindungsvermögen von ca. 30 g pro Liter Wofatit begnügen müssen.

### *Regenerierung*

Die mit Äpfelsäure gesättigte Wofatitschicht von Versuch 2 wurde mit Wasser ausgewaschen und der Wofatit mit 5 Liter 7,5%iger Sodalösung regeneriert. Die Schicht wurde mit destilliertem Wasser alkalifrei ausgewaschen und erneut zur Entsäuerung verwendet. Die Äpfelsäure war zwar noch nicht quantitativ entfernt. In der zuletzt ausfliessenden Sodalösung liessen sich durch Bariumchlorid immer noch geringe Mengen Bariummalat fällen. Aus der Regenerierungsflüssigkeit lässt sich Äpfelsäure gewinnen.

Durch die frisch regenerierte Schicht von Versuch 2 wurde ein gewöhnlicher, nicht entbaster Apfelsaft mit 4,40 g/l Äpfelsäure geschickt. Der zuerst durchfliessende Saft reagierte schwach alkalisch, die Hauptmenge neutral bis schwach sauer, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist.

ursprünglicher Saft	pH = 3,5
zuerst durchgeflossene Anteile	pH = 7,5—8
nachdem 1 Liter durchgeflossen war	pH = 7,0
nachdem 3,5 Liter durchgeflossen waren	pH = 6,4
nachdem 4,5 Liter durchgeflossen waren	pH = 6,2
nachdem 5,2 Liter durchgeflossen waren	pH = 6,2

Hier wurde der Versuch aus Mangel an Saft abgebrochen. Die 700 cm<sup>3</sup> Wofatit hatten bereits  $5,2 \cdot 4,4 = 22,9$  g Äpfelsäure, entsprechend 32,7 g pro Liter, aufgenommen. Die regenerierte Wofatitschicht ist demnach ebenso wirksam wie beim ersten Gebrauch.

### *Diskussion der Resultate*

Die durchgeführten Versuche haben ergeben, dass es mit Hilfe von Austauschern (Wofatit) möglich ist, Obstsaft vollständig zu entsäuern und zu entsalzen. Die entsalzten Säfte enthalten nur noch Zucker und andere nicht ionisierbare organische Stoffe wie Sorbit. Für die wissenschaftliche Untersuchung der verschiedenen Saftbestandteile ist diese Methode besonders geeignet, da es in einfacher Weise gelingt, Anionen, Kationen und undissoziierbare Bestandteile quantitativ voneinander zu trennen.

Die aus entsäuerten und entsalzten Säften hergestellten Konzentrate zeichnen sich durch grosse Reinheit aus. Sie schmecken rein süß, wie Invertzuckersirup. Die typischen Aromastoffe des Apfel- oder Birnensafts, die sonst allen Obstsaftkonzentraten anhaften, sind fast vollständig verschwunden. Wahrscheinlich wurden sie vom Wofatit adsorbiert. Für Konditoreiwaren, wo möglichst neutrale Konzentrate ohne Nebengeschmack gewünscht werden, wären die mit Wofatit entsäuerten Produkte ebenso gut wie Invertzucker verwendbar.

Im Laboratoriumsversuch gestaltet sich die Entsäuerung und Entsalzung mit Wofatit sehr einfach. Im technischen Betrieb, wo in kürzester Zeit sehr grosse Saftmengen verarbeitet werden müssen, würde das Verfahren wahrscheinlich einige Schwierigkeiten bieten. Damit ein Saft richtig entsäuert wird, muss er langsam durch die Wofatitschicht hindurch fließen. Durch 1 Volumteil Wofatit dürfen in der Stunde nur ca. 10 Teile Saft fließen. Zudem ist der Wofatit infolge des relativ hohen Säuregehalts der Obstsaftkonzentrate schon nach kurzer Zeit erschöpft. Mit 1 Volumteil Wofatit können, je nach dem Säuregehalt des Saftes, 5 bis 8 Teile Saft entsäuert werden. Die Schicht muss dann mit Wasser ausgewaschen und regeneriert werden. Zur Regenerierung, die etwa die gleiche Zeit in Anspruch nimmt wie die vorangehende Betriebsperiode, sind auf 1 Teil Wofatit 5 Teile 7%ige Sodalösung erforderlich. Die regenerierte Schicht ist vor erneuter Inbetriebnahme gründlich mit Wasser auszuwaschen. Alle diese Operationen machen das Verfahren etwas umständlich und teuer und erschweren ein rasches und kontinuierliches Arbeiten.

### *Zusammenfassung*

Es werden Versuche über die Entsäuerung und Entsalzung von Obstsaften mit Hilfe von Austauschern beschrieben.

1. Mit Wofatit können Obstsaft in einfacher Weise vollständig entsäuert werden.
2. Wird ein Saft vorerst mit Wofatit entbast und anschliessend entsäuert, so erhält man salzfreie, neutrale Zuckerlösungen.
3. Die aus entsäuerten oder entsalzten Säften hergestellten Konzentrate besitzen einen rein süssen Geschmack.
4. Infolge des ziemlich hohen Säuregehaltes der Kernobstsaft ist der Wofatit nach kurzer Zeit erschöpft und muss regeneriert werden.

### *Résumé*

On donne la description d'essais concernant l'élimination des acides et des sels de jus de fruits à l'aide d'échangeurs.

- 1<sup>o</sup> Au moyen de la Wofatite les acides peuvent être facilement éliminés des jus de fruits.
- 2<sup>o</sup> En éliminant d'un jus les bases puis les acides avec la Wofatite on obtient des solutions sucrées neutres et sans sels.
- 3<sup>o</sup> Les concentrés, obtenus à partir de jus dont on a éliminé les acides et les sels, ont un goût purement doux.
- 4<sup>o</sup> Par suite de la teneur assez élevée en acide des jus de fruits à pépins, la Wofatite est rapidement épuisée et doit être régénérée.

### *Literatur*

- 1) *A. Richter*, *Angewandte Chemie* **52**, 679 (1939).
- 2) *W. Wesly*, *Chemiker-Zeitung* **67**, 338 (1943).
- 3) *H. Hadorn*, *diese Mitt.* **36**, 334 (1945).
- 4) *Houwink*, *Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Bd. II, S. 9.
- 5) *R. Griessbach*, *Angewandte Chemie* **52**, 215 (1939).
- 6) *Th. von Fellenberg*, *diese Mitt.* **35**, 79 (1944).  
*H. Hadorn*, *diese Mitt.* **36**, 324 (1945).