

Lepidoide Kieselsäure als Filterhilfsmittel bei der säulenchromatographischen Trennung von Saccharidgemischen an Kohle

VON H. RUTTLOFF, A. TÄUFEL und W. HINZ¹⁾

Mit 3 Abbildungen

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. K. Täufel zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Unter Hinweis auf die Bedeutung der Säulenchromatographie für die Differenzierung von Gemischen aus strukturell nahe verwandten Verbindungen werden ausgewählte Materialien (Kieselgel, einheimisches Kieselgur, Aerosil, Ton, Seesand, Glaspulver, Aluminiumoxyd, lepidoide Kieselsäure) auf ihre Eignung als säulenchromatographisches Filterhilfsmittel bei der Trennung von Saccharidgemischen an Aktivkohle überprüft. Für diese Zwecke ist lediglich die lepidoide Kieselsäure geeignet. Trotz ihrer relativ großen inneren Oberfläche treten unerwünschte Adsorptivkräfte gegenüber Sacchariden bzw. beeinträchtigende Auswirkungen auf das Adsorptionsvermögen der Kohle nicht in Erscheinung. Die lepidoide Kieselsäure kann daher im Austausch mit dem bisher fast ausschließlich verwendeten Celite bei der Säulenchromatographie an Aktivkohle eingesetzt werden.

Die in den letzten zehn Jahren auf den verschiedensten Gebieten so integrierend erfolgreich angewendeten Verfahren der Chromatographie haben es u. a. vielfach erstmalig möglich gemacht, Gemische aus strukturell nahe verwandten Verbindungen zu differenzieren. Neben die insbesondere für analytische Zwecke überaus fruchtbaren Verfahren der Papier-, der Dünnschicht- sowie der elektrophoretischen Chromatographie sind zunehmend die für präparative Zwecke geeigneten säulenchromatographischen Verfahren getreten. Sie haben sich z. B. oft als Arbeitsweise der Wahl für die Auftrennung von Saccharidgemischen erwiesen. Dabei hat als Adsorbens die Aktivkohle wohl die weiteste Verbreitung gefunden²⁾³⁾, von der die

¹⁾ Wir danken Frau J. HECKEL auch an dieser Stelle für gewissenhafte experimentelle Mitarbeit.

²⁾ R. L. WHISTLER u. D. F. DURSO, J. Amer. chem. Soc. **72**, 677 (1950).

³⁾ W. W. BINKLEY, Advances Carbohydrate Chem. **10**, 55 (1955).

einzelnen Zucker sekundär mit wäßrig-alkoholischer Lösung steigender Konzentration selektiv eluiert werden können.

Um eine ausreichende Fließgeschwindigkeit des Elutionsmittels zu gewährleisten, müssen wegen der erforderlichen geringen Korngröße der Kohle — sie soll ein 200 mesh-Sieb passieren — Filterhilfsmittel zugesetzt werden. Notwendige Voraussetzung für deren Eignung ist hohe Porosität, ohne daß dadurch Adsorptivkräfte wirksam werden; als in dieser Hinsicht indifferente, d. h. nicht störende Substanzen haben sich vor allem die Erzeugnisse „Celite 503“ bzw. „535“ der Fa. Johns Manville International Corporation (USA)⁴⁾ bewährt; sie werden aus Kieselguren kalifornischer Lagerstätten hergestellt. Die Aufarbeitung des Rohmaterials besteht im wesentlichen in einer trockenen Enteisung (Zusatz von Alkalichloriden; Erhitzen auf 900–1000 °C) mit nachfolgendem Mahlen und Sichten⁵⁾. Neben dem Hauptbestandteil Kieselsäure enthält das Endprodukt etwa 4% Begleitstoffe, vor allem Aluminium- und Eisenoxyd⁶⁾.

Bei Einsatz von Celite als Filterhilfsmittel wird mit einem Druck (Preßluft) von 0,1–0,3 atü gearbeitet; das Mischungsverhältnis Kohle/Celite beträgt im allgemeinen 1:1, zuweilen auch 1:2 bzw. 2:3. Bei dieser Anordnung lassen sich Durchflußraten zwischen 100 und 1000 ml/Std. — je nach Säulendimension und Versuchsziel — einstellen.

Die im Handel befindlichen Celite sind Importerzeugnisse. Es erhebt sich die Frage, ob und inwieweit sie sich durch Präparate eigener Produktion ersetzen lassen. Dabei ist in erster Linie an einheimisches Kieselgur zu denken, ferner an Quarzsand, Glaspulver, gemahlene Ton, Kieselgele, Kieselsäure, Aluminiumoxyd u. ä. Mit dieser Fragestellung befaßt sich die vorliegende Arbeit.

Es werden ausgewählte Materialien hinsichtlich ihrer Eignung als Zusatz für die Kohlesäule getestet; Kieselsäurepräparate nehmen dabei, wie zu erwarten, das Interesse bevorzugt in Anspruch. Die hinsichtlich der Fließgeschwindigkeit am besten geeigneten Substanzen werden auf ihre innere Oberfläche sowie auf ihre Indifferenz gegenüber den zu trennenden Sacchariden überprüft; als Modell wird hierbei das Trisaccharid Raffinose herangezogen. Die Arbeitsweise wird abschließend an Hand einiger Gemische von Zuckern überprüft.

⁴⁾ A. B. CUMMINS, *Ind. Eng. Chem.* **34**, 403 (1942).

⁵⁾ J. FERENYI in: *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*, herausgegeben von R. PUMMERER, Heft 46, S. 61, Verlag F. Enke, Stuttgart 1941.

⁶⁾ R. ILER, *The Colloid Chemistry Of Silica And Silicates*, S. 172 u. 174. Cornell University Press, Ithaca, New York 1955.

Ergebnisse

Tab. 1 gibt die Durchflußraten für dest. Wasser bei Verwendung verschiedener Filterhilfsmittel (außer Kieselsäure) an. Gemäß dem Vergleich mit Celite 503 bzw. 535 wird bei keinem der getesteten Präparate eine annähernd gleich hohe Fließgeschwindigkeit erreicht. Erhöhung der Einsatzmenge an Filterhilfsmittel ist ohne Erfolg. Im Hinblick auf die geringe Füllhöhe erscheinen einige Produkte — wie Seesand, Ton, Glaspulver, Aluminiumoxyd, Kieselgel B₁ — von vornherein wegen ihrer vom Celite

Tabelle 1

Fließgeschwindigkeit von dest. Wasser beim Durchlaufen von Säulen mit Kohle-Füllung unter Zusatz verschiedener Filterhilfsmittel, ausgedrückt in ml Wasser/1 Std.

Filterhilfsmittel	Kohle:Filter- hilfsmittel g	Füllhöhe cm	Durchfluß ml/Std.
Celite 535	20:20	16,1	162
	40:20	27,4	176
Celite 503	20:20	16,2	125
	40:20	28,0	140
Kieselgel B ₁ , gemahlen	20:20	9,6	9,6
	40:20	20,5	11
Kieselgel B ₁ , gemahlen und geglüht	20:20	9,9	20,5
	40:20	14,3	13
Kieselgur (E. Nickel)	20:20	14,2	53
	40:20	21,7	35
Kieselgur (Riedel de Haën)	20:20	10	32
	40:20	14,8	30
Kieselgur (VEB Korksteinwerk), gereinigt und geglüht	20:20	17	6
	10:5	7,5	10
Kieselgur (VEB Korksteinwerk), 2 × geschlämmt, gereinigt und geglüht	20:20	17,6	8
	8:4	5,4	20
Aerosil (Degussa)	20:20	20,7	1,5
	40:20	31,2	1,5
Ton, gemahlen	20:20	7,9	1,3
	40:20	12,4	3,5
Seesand	20:20	7,8	12,1
	40:40	11,2	5,5
Glaspulver, Partikelgröße bis 0,25 mm	20:20	6,7	31
	40:20	6,6	21
Aluminiumoxyd	40:20	10,2	19
	20:20	9,4	30
	40:20	11,7	37

abweichenden Dichte als völlig ungeeignet; sie tragen nicht zur erforderlichen Lockerung der Füllmasse bei. Außerdem wirken sich die bei Kieselgel zu erwartende Quellung und die hieraus sich ergebende Verstopfung der Säule negativ auf die Fließgeschwindigkeit aus.

Lepidoide Kieselsäure hingegen ermöglicht, wie Tab. 2 lehrt, bei einer dem Celite analogen Verfahrensweise Fließgeschwindigkeiten, die in etwa gleicher Größenordnung liegen, aber auch darüber hinausgehen können. Wie an anderer Stelle dargelegt⁷⁾, läßt sich aus Alkaliwasserglas durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ein Produkt mit der jeweils gewünschten Fließgeschwindigkeit herstellen.

Tabelle 2

Fließgeschwindigkeit von dest. Wasser beim Durchlaufen von Säulen mit Kohle-Füllung unter Zusatz von lepidoiden Kieselsäuren unterschiedlicher Eigenschaften, ausgedrückt in ml Wasser/1 Std.

Ansatz-Nr.	Kohle:Kiesel- säure (g)	Füllhöhe (cm)	Schüttgewicht (g/l)	Durchfluß (ml/Std.)
Celite 535	20:20	16,1	~ 220	162
Celite 503	20:20	16,2	~ 190	125
15, 36, 37 (18)	20:20	9,7–19,4	360–180	unter 60
13 (14), 29 (11), 30, 33 (17), 33 a, 35 a, 39, 41, 44 (I), 48 (VII)	20:20	13,3–23,4	350–140	60–110
12 (13), 14, 18 (9), 19, 24, 25 (6), 27, 28, 34 a (12), 40, 42, 46 (III)	20:20	16,2–19,4	250–180	110–150
11 (5), 21, 32	20:20	17,7–21,0	240–175	150–200
22, 34 (12), 45 (V)	20:20	14,0–24	320–190	200–220
10 (4)	10:10	9,9	~ 150	254
16 (15)	10:10	10,2	~ 102	415
17 (16)	10:10	9,5	~ 90	280

Die in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf die bei W. HINZ, H. RUTTLOFF und A. TÄUFEL⁷⁾ verwendeten laufenden Nummern der Ansätze.

Celite soll bekanntlich nur die Funktion eines Filterhilfsmittels übernehmen, während die eigentliche Adsorption der Aktivkohle zukommt. Es ist verständlich, daß Celite auf Grund der geringen inneren Oberfläche (etwa 1–3 m²/g) kaum adsorptiv wirkt. Die innere Oberfläche der selbst hergestellten lepidoiden Kieselsäuren weist demgegenüber grundsätzlich höhere Werte auf (Tab. 3).

⁷⁾ W. HINZ, H. RUTTLOFF u. A. TÄUFEL, Silikattechnik **13**, 378 (1962).

Tabelle 3
Innere Oberfläche (in m²/g)
einiger lepidoider Kieselsäuren
mit unterschiedlichen Durch-
flußraten

Ansatz-Nr.	Innere Oberfläche m ² /g
Celite 503	1,6
Celite 535	1,44
16	615
18	733
27	524
29	690
31	427

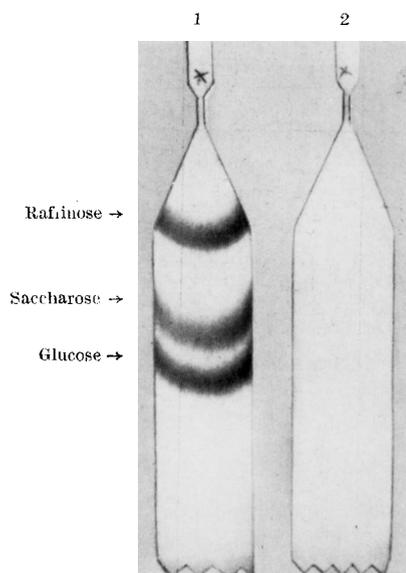


Abb. 1. Säulenchromatographische Behandlung von Glucose, Saccharose und Raffinose an lepidoider Kieselsäure (Ansatz 12) durch stufenweise Elution mit Wasser und Äthanol. Eingesetzte Menge an Kieselsäure: 30 g; Eingesetzte Menge an Glucose, Saccharose und Raffinose: jeweils 165 mg; Füllhöhe: 9,9 cm; Durchflußgeschwindigkeit, bezogen auf Wasser: 120 ml/Std. (durch Regulierung des Abflusses eingestellt); 1: wässriges Eluat (150 ml); 2: 5proz. äthanolisches Eluat (500 ml)

Damit ist an das Aufkommen von die Saccharide adsorbierenden Kräften zu denken, eine Eigenschaft, durch die in unerwünschter Weise der Trenneffekt negativ beeinflusst werden kann. Um in dieser Beziehung Aufklärung zu schaffen, wird ein Trennversuch mit dem Gemisch Glucose, Saccharose und Raffinose durchgeführt; bei der Säulenfüllung werden an Stelle der sonst üblichen Menge von 15 g Kieselsäure/15 g Aktivkohle 30 g Kieselsäure verwendet.

Nach Abb.1 erscheinen alle drei Saccharidkomponenten — in nahezu gleicher Menge — bereits im wässrigen Eluat (innerhalb der ersten 150 ml der Elutionslösung); demgegenüber werden Saccharose normalerweise mit 5proz. Äthanol, Raffinose erst mit 15proz. Äthanol von der Kohle abgelöst. Die drei Saccharide passieren somit im Falle der Kieselsäure die Säule ohne Adsorption, unabhängig von Molekulargewicht und Elutionsmittel; sie finden sich im wässrigen Eluat gemeinsam wieder.

Zur Sicherung dieses Befundes wird in einem weiteren Versuch Raffinose allein durch eine mit Kieselsäure beschickte Säule gegeben und anschließend im wässrigen Eluat in der schon angegebenen Weise quantitativ bestimmt⁸⁾. Bei der Titration ergibt sich ein Verbrauch von 3,03 ml an 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung; die Kontrolle — Raffinose ohne säulenchromatographische Behandlung — erfordert 3,01 ml. Die verwendete Kiesel-

⁸⁾ K. TÄUFEL, H. RUTTLOFF u. A. TÄUFEL, Nahrung 5, 353 (1961).

säure verhält sich somit gegenüber Mono- und Oligosacchariden völlig indifferent.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit von Kieselsäure als Filterhilfsmittel wird unter Einhaltung einheitlicher Reaktionsbedingungen (Säulenabmessung, eingesetzte Menge an Füllmaterial, Druck und Temperatur) ein Testgemisch aus gleichen Teilen Glucose, Saccharose und Raffinose in der Säule aufgetrennt; der analoge Versuch wird jeweils mit Celite 503 ausgeführt. Über die Ergebnisse der Versuche an den papierchromatographisch charakterisierten Saccharidfraktionen unterrichten Abb. 2 und 3.

Sowohl bei Einsatz von Celite wie auch von lepidoider Kieselsäure werden in augenfälliger Weise etwa gleiche Trenneffekte erzielt. Die bei den Chromatogrammen gemäß Abb. 2 und 3 in der Saccharose- bzw. in der Raffinosefraktion auftretenden Spuren an Glucose bzw. Saccharose entstammen geringen Mengen an sehr fest adsorbierten Anteilen, die erst bei jeweils höherer Äthanolkonzentration, also verspätet von der Kohle abgelöst werden und somit im Vorlauf der jeweils

nächsten Fraktion erscheinen. Analoge Trennversuche unter Heranziehung von Darco G 60 ergeben im Prinzip gleiche Befunde.

Der Trenneffekt wird nicht beeinflusst, wenn man die Fließgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen erhöht. Im Versuch gemäß Abb. 3 wurde z. B. eine Kieselsäure benutzt, die eine Fließgeschwindigkeit von etwa 120 ml/Std. ermöglicht; dies entspricht dem Einsatz von Celite 503 (Abb. 2).

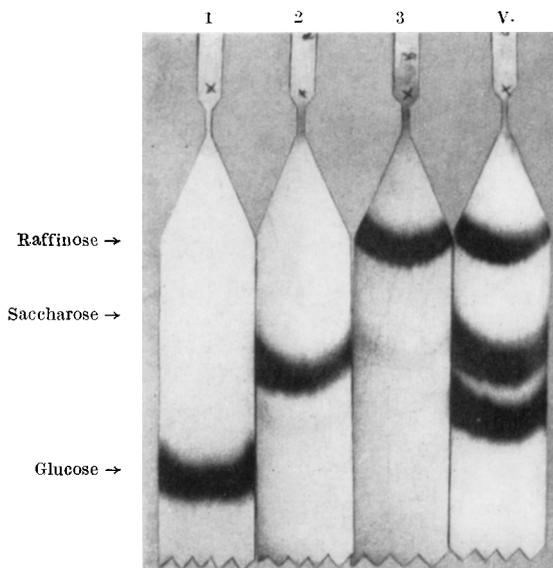


Abb. 2. Säulenchromatographische Trennung von Glucose, Saccharose und Raffinose an Aktivkohle (Apolda) und Celite 503 durch stufenweise Elution mit Wasser und Äthanol steigender Konzentration. Eingesetzte Menge an Kohle und Celite: je 15 g; eingesetzte Menge an Glucose, Saccharose und Raffinose: jeweils 165 mg; Füllhöhe: 12,3 cm; Durchfließgeschwindigkeit (bezogen auf Wasser): 120 ml/Std.; Druck: 0,1 atü; V: Vergleich (Glucose, Saccharose, Raffinose); 1: wässriges Eluat (600 ml); 2: 5proz. alkoholisches Eluat (600 ml); 3: 15proz. alkoholisches Eluat (600 ml)

Bei Verwendung einer Kieselsäure mit der Durchflußrate von 188 ml/Std. erhält man Befunde, die mit den in Abb. 3 mitgeteilten identisch sind.

Auswertung

Nach den erzielten Ergebnissen eignen sich die meisten der auf ihre Anwendbarkeit als Celite-Ersatz getesteten Substanzen, wie Kieselgel, einheimisches Kieselgur, Aerosil, Ton, Seesand, Glaspulver sowie Aluminiumoxyd, nicht für den Gebrauch als Filterhilfsmittel in der chromatographischen Säule mit Kohlebeschickung; die Durchflußraten sind im Vergleich zum Verhalten von Celite viel zu klein. Zu geringe Porosität, unterschiedliche Körnung, Quellungserscheinungen nach dem Einschlämmen (insbesondere bei Kieselgelen), von der Pulverkohle stark abweichende Sedimentationsgeschwindigkeiten usw. dürften hierfür die Ursache sein.

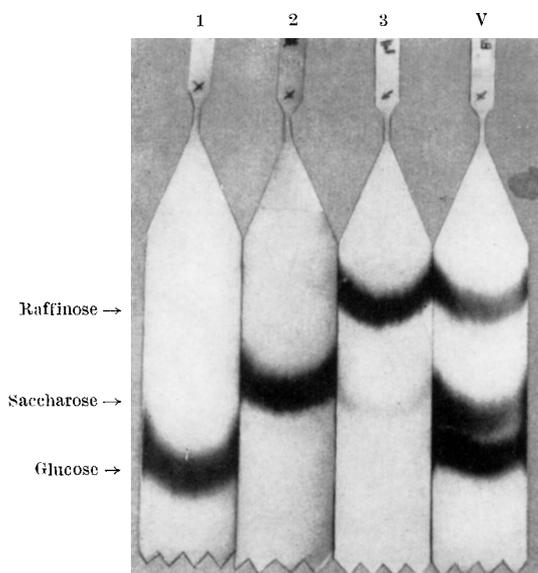


Abb. 3. Säulenchromatographische Trennung von Glucose, Saccharose und Raffinose an Aktivkohle (Apolda) und lepidoider Kieselsäure (Ansatz 12) durch stufenweise Elution mit Wasser und Äthanolsteigender Konzentration. Vgl. Abb. 1

handlung des Präparates in weiten Grenzen variierbare Fließgeschwindigkeit verwirklichen; u. U. kann man völlig ohne Druck arbeiten, ohne den Trenneffekt nachteilig zu beeinflussen. Störende Entmischungen der homogenen Aufschlämmung von Aktivkohle/Kieselsäure während des Füllens der Säule sind auch bei Verwendung grobkörniger Siebfraktionen nicht beobachtet worden; dies weist auf ein günstiges Sedimentationsverhalten gegenüber der Kohle hin.

Die innere Oberfläche der lepidoiden Kieselsäure liegt um mehr als 2 Zehnerpotenzen höher als bei Celite 503 bzw. 535. Trotzdem wirkt dieses Präparat gegenüber den geprüften Lösungen von Mono- und Oligosacchariden in keiner Weise adsorptiv; gerade dieses Verhalten macht die lepi-

den Chromatographen als Filterhilfsmittel in der chromatographischen Säule mit Kohlebeschickung; die Durchflußraten sind im Vergleich zum Verhalten von Celite viel zu klein. Zu geringe Porosität, unterschiedliche Körnung, Quellungserscheinungen

nach dem Einschlämmen (insbesondere bei Kieselgelen), von der Pulverkohle stark abweichende Sedimentationsgeschwindigkeiten usw. dürften hierfür die Ursache sein.

Beim Vermischen von Absorptivkohle mit einer nach definiertem Verfahren hergestellten lepidoiden Kieselsäure läßt sich eine optimale, je nach Vorbe-

doide Kieselsäure zum Einsatz als Filterhilfsmittel — ohne daß die Adsorptionswirkung der Aktivkohle beeinflußt wird — bei säulenchromatographischen Arbeiten recht geeignet. Beide Säulentypen, nämlich a) Kohle/Celite, b) Kohle/lepidoide Kieselsäure, sind hinsichtlich ihres Trenneffektes praktisch identisch; dabei ist es ohne Belang, ob man als Adsorptionsmittel die Kohle Darco G 60 oder das Apoldaer Erzeugnis heranzieht.

Celite kann nach den gewonnenen Erfahrungen durch lepidoide Kieselsäure vollwertig ersetzt werden. Dazu ist zusätzlich zu bemerken, daß die hier zur Diskussion stehenden Kieselsäurepräparate sich in hoher Reinheit und mit sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften herstellen lassen; sie sind damit dem Celite in der Anwendungsbreite überlegen, und ihr Einsatz dürfte sich auch auf anderen Gebieten von Forschung und Praxis (Gas- und Dünnschichtchromatographie, Lebensmittelindustrie usw.) lohnen.

Durchführung der Versuche

1. Materialien

Adsorptionsmittel. Aktivkohle 3761 (VEB Laborchemie Apolda); Darco G 60 (Atlas Powder Company, USA).

Filterhilfsmittel. Celite 503 sowie 535 (Johns Manville International Corporation, USA); Aerosil (Degussa, Frankfurt); Kieselgel B₁ (VEB Farbenfabrik Wolfen); gereinigter Seesand; gebrannter Ton, mit Salzsäure gereinigt; Kieselgur (Riedel de Haën, Seelze b. Hannover); Kieselgur, gewaschen und gegläht (E. Nickel, Schmalkalden); Kieselgur (VEB Korksteinwerke Coswig, Anhalt); Glaspulver; Aluminiumoxyd, pulverförmig (aus Laborbeständen).

Lepidoide Kieselsäure. Alkaliwasserglas wird durch Behandlung an Wofatit F vom Alkali befreit und die entstehende Kieselsäurelösung unter Zuhilfenahme von Kältemitteln ausgefroren. Wie sich gezeigt hat, läßt sich Alkaliwasserglas — entgegen früheren Angaben — unter Umgehung des Ionenaustauschervorganges bei Einhaltung definierter Bedingungen auch direkt ausfrieren. Man erhält schuppenförmige Partikel; über Einzelheiten der Herstellung s. bei W. HINZ, H. RUTLOFF und A. TÄUFEL⁷⁾.

2. Methoden

Messung der Fließgeschwindigkeit. Die zu testenden Filterhilfsmittel (20 g bzw. 40 g) werden jeweils mit 20 g Aktivkohle homogen vermischt. Die Füllung der Säule (28 · 400 mm) erfolgt in üblicher Weise wie nachstehend beschrieben. Bei einem hydrostatischen Druck von 0,1 atü wird die je Stunde hindurchfließende Wassermenge gemessen.

Messung der inneren Oberfläche⁹⁾. Die innere Oberfläche wird nach der Standardmethode von S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER¹⁰⁾ ermittelt.

⁹⁾ Wir danken Frau Dr. WENKE, Abt.-Leiterin am Institut für organische Katalysenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof, für die Durchführung der Untersuchungen.

¹⁰⁾ S. BRUNAUER, P. H. EMMETT u. E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309 (1938).

Bestimmung der Raffinose. Ihre mikroanalytische Erfassung erfolgt titrimetrisch nach J. H. VAN DE KAMER¹¹⁾; die hierbei erforderliche partielle Spaltung der Raffinose in Glucose und Melibiose wird mit 5proz. Lösung von Monochloressigsäure vollzogen⁸⁾.

Auftrennung der Saccharide. Dazu wird die säulenchromatographische Trennung gemäß der Technik nach R. L. WHISTLER und D. F. DURSO²⁾ herangezogen (vgl. auch ¹²⁾).

15 g Aktivkohle werden mit der gleichen Menge Kieselsäure unter Zugabe von dest. Wasser zu einem dicken Brei verrührt, den man in ein Chromatographierrohr (28 · 400 mm; das untere Ende ist mit Siebplatte, Wattefilter und Hahn versehen) unter schwachem Saugen einfüllt. Zur Vermeidung von Rissen muß die Füllung stets mit einer Wasserschicht bedeckt sein. Nach dem Absitzen saugt man das aufzutrennende Gemisch (je 165 mg Glucose, Saccharose und Raffinose, in 10 ml Wasser gelöst) ein und wäscht mit der gleichen Menge Wasser nach. Anschließend wird auf die Säule ein mit Schliff versehenes Glasrohr von etwa 1 m Länge angeschlossen, das ein Vorratsgefäß trägt. Man eluiert nacheinander mit jeweils 600 ml an Wasser, an 5proz. wäßrigem Äthanol und an 15proz. wäßrigem Äthanol. Unter Heranziehen eines automatischen Fraktionssammlers werden Portionen von jeweils 20 ml gesammelt; man prüft polarimetrisch auf den Zuckergehalt. Nach Eindampfen der Fraktionen lassen sich die Einzelkomponenten präparativ darstellen. Durch Einbeziehen der Gesamtfraktion (einschließlich des Vor- und Nachlaufes) in den papierchromatographischen Test läßt sich der Trenneffekt kritisch erörtern.

Papierchromatographie. Die eingeengten Saccharidfraktionen werden mittels der Keilstreifentechnik unter Heranziehung des Papieres Schleicher & Schüll 2040 bgl getestet. Entwicklungsgemisch: Butanol/Pyridin/Wasser 6:4:3; Laufzeit: 1 · 15 Stunden. Auftragsmenge: 1000 µg; Sprühreagenz: 2proz. äthanolische Diphenylaminlösung/2proz. äthanolische Lösung von Anilin/Phosphorsäure (konz.) im Verhältnis 10:10:1,5.

¹¹⁾ J. H. VAN DE KAMER, Chem. Weekbl. **1942**, 585, zit. n. Z. Unters. Lebensmittel **86**, 134 (1943).

¹²⁾ H. RUTTLOFF, Ernährungsforschung, **7**, 540 (1962).

Potsdam-Rehbrücke, Institut für Ernährung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Berlin, Institut für angewandte Silikatforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1962.