

DIE VERKLEISTERUNG DER STÄRKEKÖRNER*

Von

J. HOLLÓ, J. SZEJTLI, G.S. GANTNER und E. LÁSZLÓ

Institut für Landwirtschaftlich-Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 24. Mai 1960)

Bei der Erwärmung der wäßrigen Suspension von Stärkekörnchen kann das Phänomen der Verkleisterung beobachtet werden. Nach dem Erreichen einer gewissen Temperatur verlieren die Körnchen ihre charakteristische Struktur, das Volumen schwillt auf ein Mehrfaches des ursprünglichen an, die Körner platzen und ein Teil der Stärke geht in Lösung über. Bei längerem Erhitzen der Suspension löst sich bei höherer Temperatur die ganze Stärke restlos auf. Die Verkleisterung spielt sich — worauf wir später noch zurückkommen —, in mehreren, leicht voneinander zu unterscheidenden Phasen ab.

Stärke wird in verschiedenen Stärke verarbeitenden Industriezweigen (Textil-, Alkohol-, Papierindustrie usw.) in großem Maßstab verkleistert. Die Art und das Ausmaß der Verkleisterung üben auf die Eigenschaften, insbesondere auf die Ausgiebigkeit des erzeugten Kleisters einen wesentlichen Einfluß aus. Es ist daher klar, daß die richtige oder unrichtige Art der Verkleisterung auch ein wirtschaftliches Problem darstellt.

Zur Untersuchung des Verkleisterungsvorgangs sind verschiedene Methoden bekannt. Vor allem muß mit besonderem Nachdruck darauf hingewiesen werden, daß die Bestimmung einer eindeutigen Verkleisterungstemperatur nicht möglich ist. Wohl ist in der Literatur der Ausdruck »Verkleisterungstemperatur« weit verbreitet, doch muß betont werden, daß sich selbst die Verkleisterung eines bestimmten Körnchens in einem breiten Temperaturintervall abzuspielen vermag, und daß die von verschiedenen Autoren definierten Verkleisterungstemperaturen von zahlreichen Faktoren, u.a. weitgehend auch von der zur Anwendung gelangenden Verkleisterungsmethode abhängen. Die Abweichung zwischen den nach verschiedenen Methoden festgestellten Verkleisterungstemperaturen beträgt bis zu 30° C.

Die zur Prüfung der Verkleisterung dienenden Methoden lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen [1], bei denen auch die Verkleisterungstemperatur selbst unterschiedlich definiert wird.

* Vortrag gehalten von J. HOLLÓ zur Einladung der Slovenischen Akademie der Wissenschaften in Ljubljana, den 10. Febr. 1960.

1. Methoden zur Untersuchung der Verkleisterung

1. 1. Auf Viskositätsänderung beruhende Methoden

Hierher gehören alle viskographischen und viskometrischen Methoden, u.zw. Viskograph nach BRABENDER [2—8], Farinograph [9], OSTWALD-Viskosimeter [2, 11], HÖPPLER-Viskosimeter [10], STORMER-Viskosimeter [12], CAESAR's Konsistometer [13, 15], Corn Industries' Viscosimeter [16, 19], usw. [13, 15]. Diese Methoden, die in erster Reihe in der Industrie Anwendung finden, prüfen die Eigenschaften und die Entstehung des Kleisters im allgemeinen bei höheren Konzentrationen.

1. 2. Auf der Messung der Änderungen der Lichtdurchlässigkeit beruhende Methoden

Sie untersuchen den Verkleisterungsprozess in Suspensionen von einigen Zehntelprozenten, und finden deshalb vornehmlich in Forschungslaboratorien

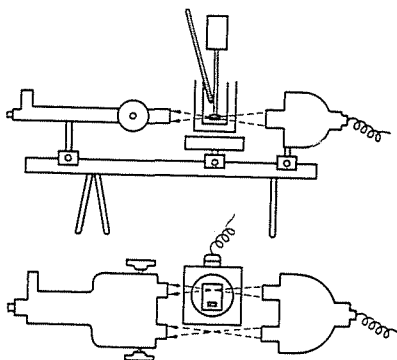


Abb. 1. Die Prüfung der Verkleisterung mit dem Pulfrich-Photometer

Anwendung. Hieher gehören die kolorimetrische Methode nach LANGE [2, 20], die photometrische nach PULFRICH [21, 22] und verschiedene Photozellen-Methoden [23, 26]. Der Pionier dieser Methoden war Professor SAMEC [20].

Die photometrische Methode nach PULFRICH ist eine der empfindlichsten und genauesten Methoden zur Untersuchung der Verkleisterung (Abb. 1). Das Wesen dieser Methode besteht darin, daß in einer im Wasserbad erhitzten, mit Mischer und Thermometer ausgestatteten Küvette die Lichtdurchlässigkeit einer Stärkesuspension als Funktion der Temperatur mit dem PULFRICH-Photometer gemessen wird. Die so aufgenommenen Kennlinien sind gut reproduzierbar und durch verschiedene Punkte charakterisiert, die die einzelnen Phasen des Verkleisterungsprozesses kennzeichnen. Eine dieser Verkleisterungskurven ist in Abb. 2 dargestellt. Die charakteristischen Punkte der Kenn-

linie sind der Änderungspunkt ($\gg V \ll$), der den Beginn der irreversiblen Quellung des Korns anzeigt, bedeutet, die Tiefe des Minimums ($\gg D \ll$), die das Maß des Maximums der Quellung darstellt, der Ort des Minimums ($\gg M \ll$), der den Beginn der irreversiblen Dispersion repräsentiert, und schließlich der Beginn der

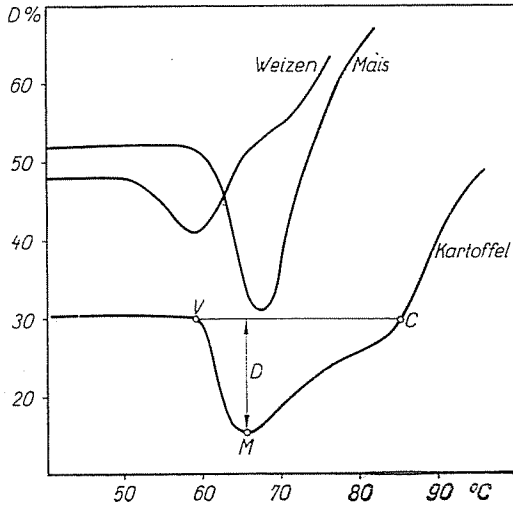


Abb. 2. Charakteristische Verkleisterungskurven

- V = Änderungspunkt
- M = Temperatur des Minimums der Lichtdurchlässigkeit
- C = Beginn der Zunahme der effektiven Lichtdurchlässigkeit
- D = Tiefe des Minimums

effektiven Zunahme der Lichtdurchlässigkeit ($\gg C \ll$), den einzelne Autoren [23] als den Beginn der Verkleisterung bezeichnen. Durch mikroskopische Aufnahmen haben wir nachgewiesen, daß die Verkleisterung auch schon vor Erreichen dieses Punktes einsetzt, weshalb wir diesen Punkt nicht für so charakteristisch halten wie die früheren.

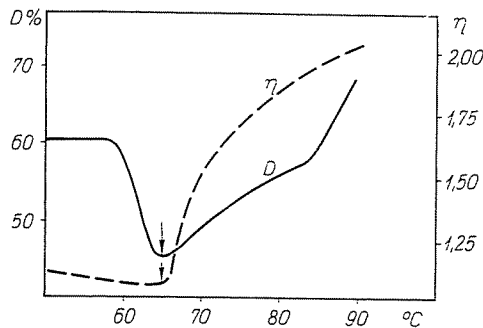


Abb. 3. Viskosimetrische (η) und photometrische (D) Verkleisterungskurve

Im Falle identischer Suspensionskonzentrationen kann mit einem Präzisionsviskosimeter eine für die Verkleisterung ebenfalls kennzeichnende Temperaturkurve, ähnlich der auf der Lichtdurchlässigkeit beruhenden Methoden aufgenommen werden. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, stimmt das Minimum der mit dem HÖPPLER-Viskosimeter aufgenommenen Kurve mit dem Minimum der mit dem PULFRICH-Photometer aufgenommenen Kurve überein.

1. 3. Sonstige Methoden

Das Verschwinden der Doppelbrechung der Stärkekörner bzw. die mikroskopische Prüfung liefern in vielen Fällen Resultate, die bis zu 10° C niedriger liegen als die der übrigen Methoden [2, 15, 28, 29]. Der Grund hiefür liegt darin, daß die verschieden großen bzw. die intakten und die mechanisch be-

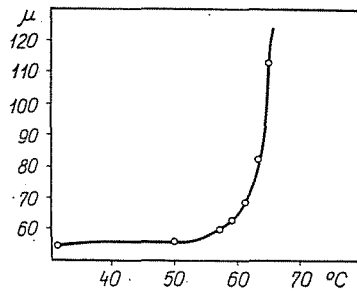


Abb. 4. Das Wachsen der Korndimension im Zuge des Quellens

schädigten Körner nicht gleichzeitig verkleistern. Stellen wir aber die unter dem Mikroskop gemessene durchschnittliche Korngröße in der Zeitfunktion dar, so erhalten wir für die Verkleisterung ebensolche Temperaturwerte wie bei den übrigen Methoden [1]. Eine Kennlinie, die aufgenommen wurde, indem wir einer Suspension bei steigenden Temperaturen Proben entnahmen, diese nach Abkühlung mit Jod verfärbten, wobei der Durchmesser von je 100 Körnern gemessen wurde, findet sich in Abb. 4 dargestellt.

In diese Gruppe gehört auch jene Methode, die die Menge der im Zuge der Verkleisterung ausgelösten Amylose während des Temperaturanstieges amperometrisch titriert [22, 30].

Um den Verlauf der Verkleisterung verfolgen zu können, wurden noch zahlreiche andere Methoden ausgearbeitet, bei denen unterschiedliche Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wurden.

Folgerichtig muß bei Angabe der Temperatur-Kennziffern der Verkleisterung auch die angewendete Bestimmungsmethode genau umschrieben werden.

2. Die Verkleisterung der Stärke als Funktion der untersuchten Stärke

2. 1. Einfluß der Stärkeart

Es ist eine bekannte Tatsache, daß verschiedene Stärkearten in verschiedenen Temperaturbereichen verkleistern. Der Grund hierfür dürfte in dem unterschiedlichen Kristallisationsgrad liegen, was mit Hilfe von RÖNTGEN-Diagrammen [31] sowie durch Bestimmung der Verkleisterungswärme [32] auch nachgewiesen werden kann.

2. 2. Einfluß des Ursprungs der Stärke

Der Temperaturbereich der Verkleisterung ist auch von Stärken identischer Type nicht identisch, vielmehr hängt er vom Ursprung der Stärke ab [2]-Die Erklärung hierfür ist ebenfalls im unterschiedlichen Kristallisationsgrad zu suchen. SAIR und FETZER [31] beobachteten, daß die Verkleisterungstemperatur einer Stärke, die in Anwesenheit von 20—40%, d. h. einer zur Verkleisterung durchaus nicht ausreichenden Feuchtigkeit auf 150° C erhitzt und sodann abgekühlt wurde, um einige Celsiusgrade anstieg. Diese »feuchte Wärmebehandlung« — die mutmaßlich den Kristallisationsgrad des Korns beeinflusst —, dürfte auch den Umstand erklären, daß die durchschnittliche Verkleisterungstemperatur bei tropischen Stärken höher liegt als bei Stärken aus der gemäßigten Zone. Dies dürfte auch den Unterschied zwischen den aus ähnlicher Klima stammenden Samen- und Knollenstärken erklären. Die Samenstärke ist während des Reifens einer beträchtlichen »Wärmebehandlung« [33] ausgesetzt, die die Knollenstärke nicht erhält. Dies ist der Grund dafür, daß der Temperaturbereich der Verkleisterung bei Knollenstärken niedriger liegt.

Den Zusammenhang zwischen Kristallisationsgrad und Verkleisterungstemperatur beweisen am besten die Experimente von SCHOCH und FRENCH [33], die den Temperaturbereich der Verkleisterung von Stärke aus unreifem Mais um 8—10° C niedriger fanden als denjenigen der Stärke aus vollgereiftem Mais.

2. 3. Einfluß des ursprünglichen Feuchtigkeitsgehaltes des Korns auf die Verkleisterungstemperatur

Unseren Beobachtungen gemäß [1, 22] hängen die Verkleisterungseigenschaften auch von dem ursprünglichen Feuchtigkeitsgehalt der Stärke ab. Wir prüften diese Erscheinung, indem wir durch Methanol extrahierte und vollkommen ausgetrocknete Stärke über Schwefelsäurelösungen unterschiedlicher Konzentration (also im Räumen unterschiedlicher relativer Feuchtigkeit) ruhen ließen und die Verkleisterungskurve mit dem PULFRICH-Photometer aufnahmen, nachdem die Stärke einen festgesetzten Feuchtigkeitsgehalt erreicht hatte. Wie

aus Abb. 5 erhellt, beeinflußt der ursprüngliche Feuchtigkeitsgehalt den Verlauf der Kennlinie zwischen 0 und 9—10% Feuchtigkeit sehr beträchtlich, nicht aber bei höheren Feuchtigkeitsgehalten. Diese Erfahrung stimmt mit den experimentellen Resultaten von ULMANN überein, denenzufolge in der

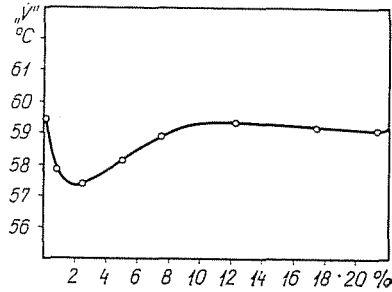


Abb. 5. Der Einfluß des ursprünglichen Feuchtigkeitsgehaltes der Stärke auf den Änderungspunkt der Verkleisterungskurve

Stärke verschiedenartig gebundene Wasserfraktionen vorhanden sind, und das unterhalb und oberhalb der Grenze von 9—10% vorhandene Wasser verschiedenartig gebunden ist. Bei der Prüfung der Verkleisterungseigenschaften muß also auch auf diesen Umstand Bedacht genommen werden.

2. 4. Einfluß der Korngröße auf die Verkleisterungstemperatur

Früheren Annahmen zufolge [25] hängt die Verkleisterungstemperatur u. a. auch von der Korngröße der Stärke ab. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde in der letzten Zeit von vielen Forschern in Abrede gestellt. BECKORD und SANDSTEDT [25] zerlegten Weizenstärke in zwei Fraktionen verschiedener Korngröße und fanden zwischen den photometrischen Verkleisterungskurven

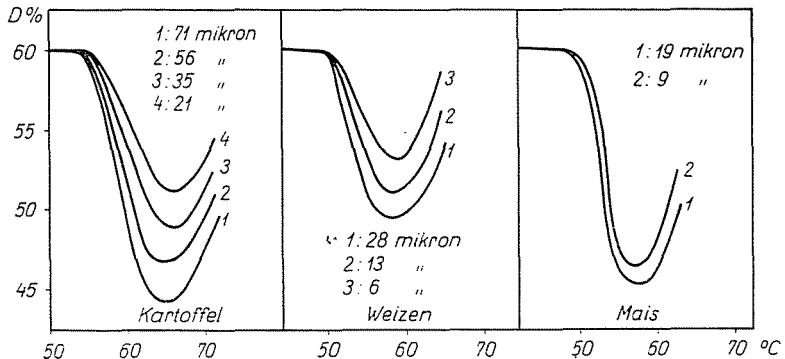


Abb. 6. Die Verkleisterungskurven verschiedener Fraktionen unterschiedlicher Durchschnittskorngröße

der beiden Fraktionen keine nennenswerte Unterschiede. Auch wir (1,22) fanden bei unseren früheren, ebenfalls photometrisch durchgeführten Messungen keinen nennenswerten Unterschied zwischen den Fraktionen unterschiedlicher Korngröße, wie dies aus Abb. 6 hervorgeht. Bei der Untersuchung des Verkleisterungsprozesses unter dem Mikroskop konnten wir aber beobachten, daß unter den später verkleisternden Körnern eine erheblich größere Zahl kleinere

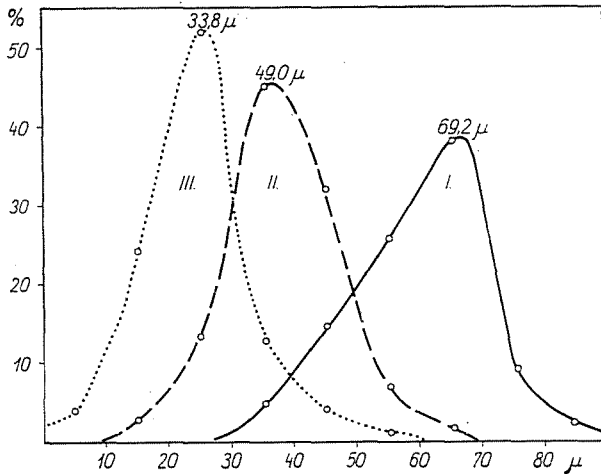


Abb. 7. Die ziffermäßige Verteilung der einzelnen untersuchten Fraktionen

Körner vorhanden war. So ist z. B. die Durchschnittsgröße der Körner einer Kartoffelstärkeprobe bei 57°C, unmittelbar vor Beginn der irreversiblen Quellung, 61 μ , während die Durchschnittsgröße der völlig intakten Körner bei 65°C, d.h. bei jener Temperatur, die einer etwa 50%igen Verkleisterung entspricht, bloß 47,7 μ . Es besteht also ein Unterschied hinsichtlich der Verkleisterung kleinerer und größerer Körner, dieser Unterschied kann aber mit

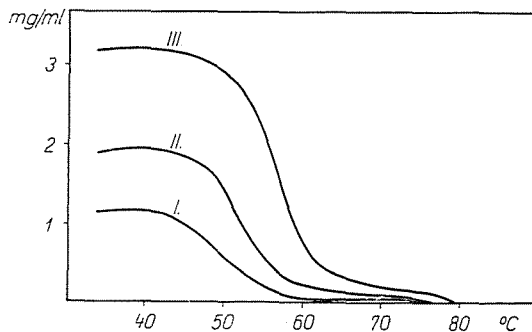


Abb. 8. Die zur 50%igen Dämpfung des polarographischen Sauerstoffmaximums verschiedener Fraktionen unterschiedlicher durchschnittlicher Korngröße erforderliche Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur

der photometrischen Methode schwer erfaßt werden. Es ist anzunehmen, daß von den kleineren Körnern bei niedrigen Temperaturen vornehmlich diejenigen verkleistern, die mechanisch beschädigt sind.

Eine eingehendere experimentelle Prüfung dieser Frage wurde durch polarographische [30] und amperometrische [35—37] Messungen vorgenommen. In Abb. 7 sind die Staffelungskurven der untersuchten Kartoffelstärken aufgetragen. Das Abscheiden wurde durch Sedimentation vorgenommen. Mit Hilfe der später zu beschreibenden Methode wurde die der Dämpfung des 50%igen

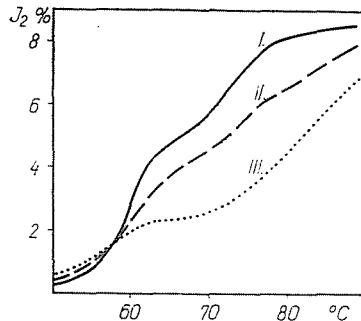


Abb. 9. Die Änderungen des Jodbindevmögens der in Verkleisterung begriffenen Körner mit steigenden Temperaturen

polarographischen Sauerstoffmaximums zugehörige Konzentration einzelner, bei verschiedenen Temperaturen entnommener Muster bestimmt. Die Resultate sind durch die Kennlinien in Abb. 8 dargestellt. Die Zunahme der Jodabsorption der in Verkleisterung begriffenen Suspensionen wurde ebenfalls durch amperometrisches Titrieren verfolgt, wobei ebenfalls namhafte Unterschiede wahrgenommen werden konnten (Abb. 9). Aus diesen Kennlinien können folgende Schlußfolgerungen abgeleitet werden: Die kleinen Körner lösen sich trotz ihrer größeren spezifischen Oberfläche schwerer. Ihr Lösungsbeginn liegt bei höheren Temperaturen, auch bedarf es zur Dämpfung des 50%igen Sauerstoffmaximums bei diesen einer höheren Konzentration. Die größeren Körner lösen sich hingegen trotz ihrer kleineren spezifischen Oberfläche leichter. Dies ist besonders augenfällig auf Grund der Menge der ausgelösten Amylose festzustellen, die durch amperometrisches Titrieren bestimmt wurde.

2. 5. Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Körner

BRÉBANT [38] zufolge hängt die Verkleisterungstemperatur in bedeutendem Maße von der chemischen Zusammensetzung der Körner ab. Eine besondere Rolle spielen hierbei Phosphor, Calcium und die Lipide. SIBBIT und HARRIS [39] behaupten, daß eine Methanolextraktion die Quellfähigkeit der Kör-

ner erhöht. Nach SAVAGE und Mitarbeitern [40] verkleistern wachsige Körner, also diejenigen, die einen hohen Amylosegehalt aufweisen, schwerer als die Normalkörner. Auf dieser Grundlage gelang es diesen Forschern, eine Schnellmethode zur beiläufigen Bestimmung des Amylosegehaltes auszuarbeiten. Bei der photometrischen Untersuchung der Verkleisterung natürlicher und entfetteter Stärke konnte festgestellt werden, daß der Temperaturbereich der Verkleisterung entfetteter Stärke um mehrere Celsiusgrade in Richtung der niedrigeren Temperaturen verschoben ist [22].

3. Einfluß der Verkleisterungsumstände

3. 1. Einfluß der Konzentration

Laut KEMPF [2] beeinflussen die Konzentrationsänderungen zwischen 0,25 und 1,5% die mit dem OSTWALD-Viskosimeter und LANGE-Kolorimeter gemessenen Verkleisterungstemperatur nicht. Ähnliches stellten aber auch BECKORD und SANDSTEDT [25] fest, die darauf hinwiesen, daß es bei Anwendung der die Änderungen der Lichtdurchlässigkeit prüfenden Methoden besser sei, mit niedrigeren Konzentrationen zu arbeiten. Bei unseren Messungen untersuchten wir 0,1—0,05%ige Suspensionen, mit denen es uns ganz gut gelang, die Quellphase und die Lösungsphase der Verkleisterung zu differenzieren. Bei einzelnen viskosimetrischen Methoden [3, 6, 7] ist der zur Charakterisierung der Verkleisterungstemperatur verwendete jähre Viskositätsanstieg eine Funktion der Konzentration der Suspension.

3. 2. Geschwindigkeit des Erwärmens

COOK und AXTMAYER zufolge [23] hängt die »transition temperature« (der Beginn der Änderung der Lichtdurchlässigkeit) von der Geschwindigkeit des Erwärmens ab. BECKORD und SANDSTEDT [25] variierten die Geschwindigkeit der Erwärmung zwischen 0,15 und 2,5°C/min, beobachteten jedoch keine Unterschiede in der Verkleisterungstemperatur. Im Zuge unserer Experimente wurde festgestellt, daß die Verkleisterungstemperatur durch die Geschwindigkeit des Erwärmens — abgesehen von einzelnen extremen Fällen — nur im Rahmen der üblichen Fehlerlatitute beeinflußt wird, die Reproduzierbarkeit des Verlaufes der Kennlinie erheischt aber eine stets gleichbleibende Geschwindigkeit des Erwärmens [1].

3. 3. Der Einfluß des Mischens

Die in völliger Ruhe befindliche Stärke verkleistert — schon im Hinblick auf die langsamere Diffusion — langsamer, als eine durch intensives Mischen

in stätiger Strömung gehaltene. Um das Zusammenkleben der verkleisternden Körner zu vermeiden, ist es zweckmäßig, bei Verkleisterungsprüfungen mit stets gleicher Geschwindigkeit zu mischen, da das Mischen aber stets auch eine gewisse Scherbeanspruchung unbekannter Größe mit sich zieht, wird man die Geschwindigkeit des Mischens zweckmäßig so bemessen, daß eben nur das Absetzen der Körner verhindert wird.

4. Einfluß von Vorbehandlungen

4. 1. Vorbehandlung mit Lauge

Wir ließen Kartoffelstärke in KOH-Lösungen verschiedener Konzentration bei Zimmertemperatur 24 Stunden lang stehen, entfernten sodann die Kalilauge durch wiederholtes Waschen mit destilliertem Wasser vollständig und stellten die Temperatur des Änderungspunktes der Verkleisterungskurve fest. Zunächst nahm dieser Wert mit wachsender Laugenkonzentration ab, um jedoch später anzusteigen [1, 22, 41]. Diese abnehmende und sodann steigende Tendenz dürfte durch denselben Mechanismus zu erklären sein, wie er bei der Vorbehandlung mit warmem Wasser zur Geltung kommt.

Wird ein Stoff wenig kristallinischer Struktur dem Einfluß eines Quellmittels ausgesetzt, lockert sich zunächst das ganze Raumnetz auf. Dies entspricht der Abnahme der Verkleisterungstemperatur. Das lockere Raumnetz ermöglicht die Orientierung der zur Kristallisation neigenden Teilchen, was im vorliegenden Fall darin zutage tritt, daß innerhalb der Körner unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffbrücken eine Retrogradation vor sich geht, was wohl das Ansteigen der Verkleisterungstemperatur bei höheren Laugenkonzentrationen verursachen dürfte. Bei einer weiteren Erhöhung der Laugenkonzentration steigt jedoch der Quelleffekt dermaßen an, daß die Stärke bereits bei Zimmertemperatur in Lösung geht.

4. 2. Die Vorbehandlung mit sonstigen Chemikalien (Säuren, Formaldehyd, Phosphoroxichlorid, usw.) beeinflusst die Verkleisterungstemperatur ebenfalls [2].

4. 3. Wärmebehandlung

DÖRNER [53] beobachtete, daß sich die Temperatur der Stärkeverkleisterung nach einer vorangehenden Trockenerhitzung ebenfalls ändert. Nach SJOSTROM [28] und BADENHUIZEN [33, 35] schwächt die trockene Erhitzung die Organisation des Kornes, hauptsächlich den konzentrischen Linien entlang.

Zum Zweck einer eingehenderen Prüfung dieses Phänomens erhitzen wir Kartoffelstärke auf 180° C, zogen von Zeit zu Zeit Proben und bestimmten

die Jodsorption sowie die Verkleisterungskurve des Stoffes [1]. Die Resultate unserer Messungen sind in Abb. 10 dargestellt. Mit dem Fortschreiten der Dextrinisation fällt die Temperatur des Änderungspunktes, d.h. jene Temperatur, bei der die Quellung des Korns beginnt. Die Tiefe des für die Quellung der Körner charakteristischen Minimums fällt ab, der für das Intervall der

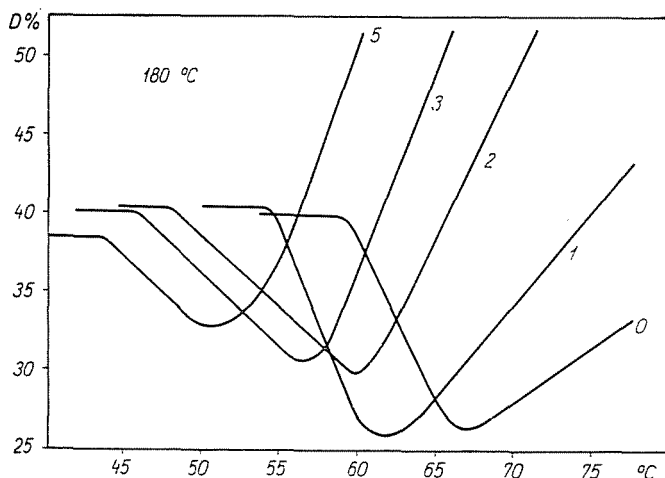


Abb. 10. Die Verkleisterungskurven der bei 180° C verschieden lang erhitzter Kartoffelstärkeproben:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---------|------|----------|-------------|------|
| 0 | = | 0 | Stunden | lang | erhitzt, | Jodsorption | 3,8% |
| 1 | = | 1 | " | " | " | " | 3,6% |
| 2 | = | 2 | " | " | " | " | 3,2% |
| 3 | = | 3 | " | " | " | " | 3,0% |
| 5 | = | 5 | " | " | " | " | 2,8% |

Quelltemperatur charakteristische Bereich (der vom Änderungspunkt bis zum Minimum reichende Abschnitt) wächst, nach dem Erreichen des Minimums der Lichtdurchlässigkeit, geht jedoch das völlige Lösen der dextrinisierten Körner schneller vor sich.

5. Einfluß von Zusatzstoffen auf die Verkleisterung

5. 1. Einfluß von Laugen

Die Verkleisterungseigenschaften von Kartoffelstärke wurden in 0,001, 0,005, 0,01, 0,025 und 0,05 n KOH-Lösungen untersucht [10]. Die die Resultate dieser Messungen veranschaulichenden Kennlinien sind aus Abb. 11 ersichtlich. Sie lassen erkennen, daß die Temperatur des Änderungspunktes mit wachsender Laugenkonzentration abnimmt, daß also die Quellung der Körner bei niedrigeren Temperaturen beginnt. Die dem Minimum der Lichtdurchlässigkeitskennlinien zugehörigen Temperaturen nehmen ebenfalls ab,

u. zw. in größerem Ausmaß, als die Änderungspunkte, d.h. mit wachsender Laugenkonzentration nimmt auch die Geschwindigkeit des Quellens zu. Ebenso nimmt die Fläche über den Kennlinien mit zunehmender Laugenkonzentration ab (sofern diese Fläche bis zum Wert der ursprünglichen Lichtdurchlässigkeit gerechnet wird). Dies bedeutet, daß der restlose Ablauf der Verkleisterung durch Anwendung von Lauge nicht nur in Richtung niedrigerer

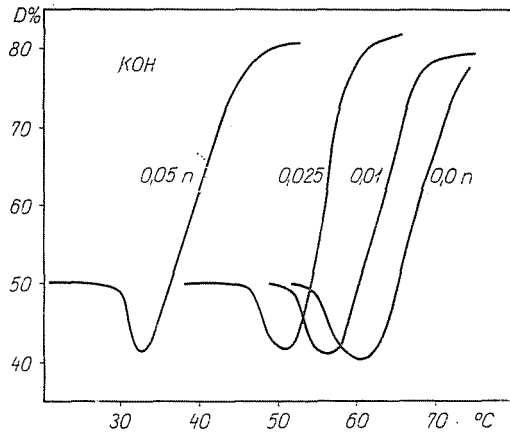


Abb. 11. Einfluß von KOH auf die Verkleisterungskurven

Temperaturen verschoben, sondern daß auch das Temperaturintervall der Verkleisterung auf einen engeren Bereich beschränkt wurde. Da die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs praktisch konstant ist, bedeutet dies, daß der Zeitbedarf der Verkleisterung verkürzt wurde. Die Tiefe der Kennlinienminima, die das Maß der Quellung darstellen, erfahren auf die Einwirkung der Lauge praktisch keine Änderungen, was den Beweis dafür liefert, daß die Lauge das Auflösen der Körner nicht mittels eines besonderen Mechanismus bewirkt, sondern nur die Quellung beschleunigt. Es wäre nämlich anzunehmen, daß die Lauge ihren Lösungseffekt unter Ausschaltung des vorangehenden Quellens auf der Kornoberfläche auszuüben beginnt. Derartige Schlußfolgerungen können aber aus den Daten der Abb. 11 nicht gezogen werden [1,22].

Der bessere Quell- und Lösungseffekt der laugigen Lösung läßt sich vermutlich mit folgenden Teileffekten erklären: Lauge vermehrt die Menge der über ein besseres Penetrationsvermögen verfügenden monomeren Wassermoleküle; sie fördert das Ionisieren der gebundenen Phosphatgruppen des Amylopektins, mithin das Auseinanderspreizen des Raumgitters; sie spaltet die innerhalb der Körner befindlichen Wasserstoffbindungen; sie verseift die in den Körnern vorhandenen Fettsäuren; laut ULMANN [46] desorganisiert sie auch das Korn durchwebende Proteineskelett, und ebenso geht eine geringe Spaltung der C-O-C-Bindungen vor sich [27, 41].

5. 2. Einfluß von Säuren und im allgemeinen des p_H -Wertes der in Verkleisterung begriffenen Suspension

Der p_H -Wert der in Verkleisterung begriffenen Suspensionen wurde im sauren Bereich mit Schwefelsäure, im alkalischen Bereich mit einem Boratpuffer bzw. mit KOH eingestellt. Die einzelnen charakteristischen Daten der photometrisch aufgenommenen Verkleisterungskurven sind in Abb. 12 darge-

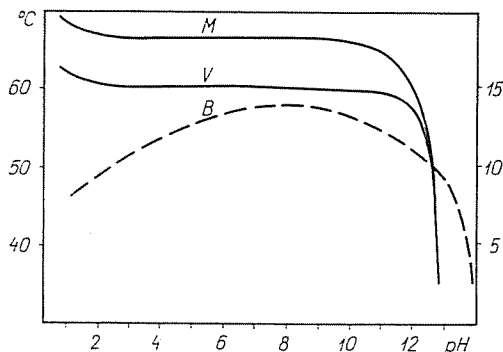


Abb. 12. Einfluß des p_H -Wertes auf die charakteristischen Punkte der Verkleisterungskurve
 V = Änderungspunkt in °C
 M = Ort des Minimums der Lichtdurchlässigkeit in °C
 B = Der Unterschied zwischen den Temperaturen der Punkte C und M

stellt. Aus dieser Abbildung sind die Unterschiede des Änderungspunktes (V), des Minimums der Lichtdurchlässigkeit (M), sowie die Abweichung zwischen letzterem und jener Temperatur ersichtlich, bei der die Suspensionen ihre ursprüngliche Lichtdurchlässigkeit wieder erreichen (Kennlinie B). Wie aus der Abbildung erhellt, erfahren die Änderungspunkte zwischen 3 und 11 p_H nur unwesentliche Änderungen. Unter 3 p_H steigt, über 11 p_H fällt die Verkleisterungstemperatur. Die Änderungen des p_H -Wertes beeinflussen nicht nur die Quellgeschwindigkeit, sondern auch die Dispersionsgeschwindigkeit der aufgequollenen Körner.

Die Stärkekörnchen dispergieren sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium rascher als bei neutralem p_H . HANSULD und BRIANT [47] zufolge ermäßigt auch Zitronensäure die Verkleisterungstemperatur der Stärke.

5. 3. Untersuchung des Einflusses neutraler Salze

Wir ermittelten die Änderungspunkte bei Verkleisterung in 10%igen KCl-, KJ- und KSCN-Lösungen bei 59,5, 51,8 und 45,2° C. (Der Änderungspunkt in reinem Wasser liegt bei 59,8° C.)

PELSHENKE und Mitarbeiter [48] prüften den auf die Verkleisterung ausgeübten Einfluß anorganischer und organischer Stoffe, HARRIS und BANA-

SIK [49] den von Elektrolyten, DUBOIS und WILLM [50] den Einfluß des Härtegrades natürlicher Wässer.

5. 4. Der Einfluß von Amylase auf die Verkleisterung

Wir untersuchten mit amylasehaltigem Malzextrakt, inwieweit die Anwesenheit des Enzyms den Verkleisterungsprozeß beeinflusst. Im Zuge unserer Versuche [1] stellten wir fest, daß sich die Temperatur des Änderungspunktes nicht verschiebt, d.h. daß die Anwesenheit des Enzyms nicht imstande ist, den Quellbeginn zu beeinflussen (Abb. 13). Dagegen beeinflusst das Enzym

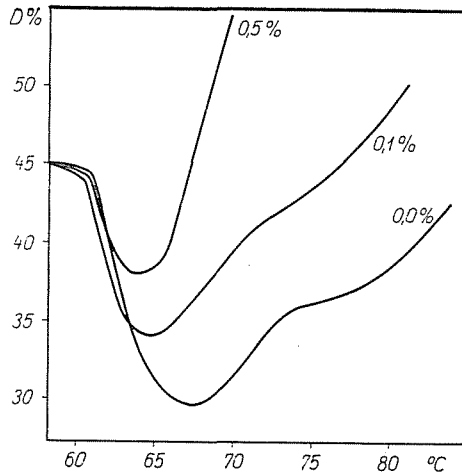


Abb. 13. Die Wirkung der Anwesenheit von Amylase (Malzextraktlösung) auf die Verkleisterung von Stärke

das Lösen der bereits aufgequollenen Körner, indem der Abbau der Stärke noch vor dem Erreichen des Quellmaximums beginnt, und auch der Wert des Maximums der Lichtabsorption fällt.

PAGENSTEDT prüfte den Einfluß von Malz auf die Verkleisterung von Stärke bzw. den auf die Viskosität des entstandenen Kleisters ausgeübten Einfluß mit dem BRABENDER-Amylographen eingehend [3] und gelangte zu denselben Resultaten.

6. Mechanismus der Verkleisterung

Einzelne Schlußfolgerungen können auf Grund der Prüfung der die Verkleisterung beeinflussenden Faktoren auch bezüglich des Mechanismus des Prozesses abgeleitet werden, zur restlosen Abklärung des Mechanismus der Verkleisterung ist aber die Kenntnis der zeitlichen Veränderung der Menge der ausgelösten Stoffe und besonders die Kenntnis ihrer Qualität erforderlich.

Die Konzentrationsänderungen des ausgelösten Stoffes sind — besonders in der Anfangsphase des Lösens — von Interesse, weshalb unbedingt eine geeignete Mikromethode zur Untersuchung dieser Änderungen gefunden werden mußte. Als für diesen Zweck bestens entsprechend erwies sich die Methode der Dämpfung des polarographischen Maximums [51, 52].

Unsere Versuche führten wir folgendermaßen durch [30]: Die Verkleisterungskurve einer Kartoffelstärkeprobe wurde in der bereits behandelten Art

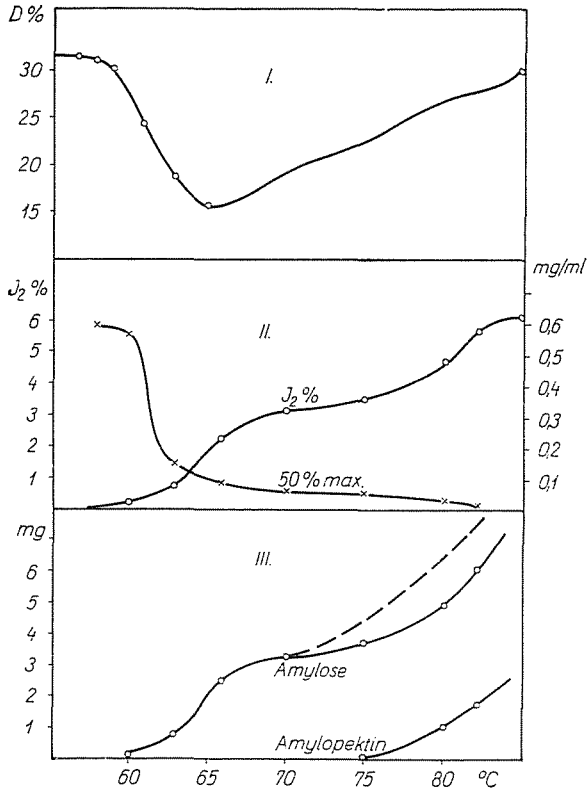


Abb. 14. I. Änderung der Lichtdurchlässigkeit
 II. Polarographische Sauerstoffmaximumdämpfung
 III. Änderung der ausgelösten Stoffmenge mit steigender Temperatur

und Weise mit dem PULFRICH-Photometer aufgenommen [21]. Die Verkleisterungstemperatur ist aus Teil I der Abb. 14 ersichtlich. Bei verschiedenen Temperaturen wurden aus der in Verkleisterung begriffenen Suspension Proben gezogen, deren einen Teil wir amperometrisch titrierten, während wir einen zweiten Teil dazu verwendeten, das Dämpfungsvermögen des polarographischen Maximums zu bestimmen, von einem dritten Teil Mikroaufnahmen an-

fertigten, den vierten Teil mit Säure hydrolysierten und im Hydrolysat die Gesamtkohlenhydratkonzentration photometrisch [53] bestimmten. Die Änderungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind im Teil III der Abb. 14 aufgetragen. Die Daten der Dämpfung des polarographischen Maximums und die Ergebnisse des amperometrischen Titrierens sind dem Teil II der Abb. 14 zu entnehmen.

Die polarographische Untersuchung der Stärkelösung beruht darauf, daß der verschlungene Sauerstoff in einer Lösung guter Leitungsfähigkeit (0,001 n KCl) ein scharfes Maximum liefert, das Makromoleküle zu dämpfen fähig ist. Das Maß der Dämpfung hängt von der Qualität, dem Polymerisationsgrad und nicht zuletzt von der Konzentration der Kolloidmoleküle ab.

Die Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad ist innerhalb eines gewissen Intervalls — wie dies im Zuge andersgearteter Versuche bewiesen wurde —, nicht von Belang. Mit wachsendem Polymerisationsgrad nimmt das Maximumdämpfungsvermögen eine Zeit lang stark zu, sodann verflacht sich die Kurve, um nach dem Erreichen des Maximums langsam zu sinken. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad der aus dem Stärkekorn ausgelösten Amylose liegt um die Stelle des Maximums, das Maximumdämpfungsvermögen hängt also vom Polymerisationsgrad nur in einem leicht zu vernachlässigenden Ausmaß ab, so daß es entscheidend von der Konzentration bestimmt wird. Das Maximumdämpfungsvermögen wird in Konzentrationseinheiten ausgedrückt; d.h. die Maßeinheit ist die Polysaccharidkonzentration, die das Sauerstoffmaximum auf 50% seines ursprünglichen Wertes zu dämpfen vermag. Da die faktische Konzentration in einzelnen Fällen unbekannt ist, werden unsere Berechnungen auf die ursprüngliche Konzentration der Suspension bezogen.

Unsere Messungen werden derart durchgeführt, daß aus jeder den einzelnen Temperaturen zugehörigen Probe verschiedene Verdünnungen bereitet, und das Sauerstoffmaximum bestimmt wurde. Aus den Maximumwerten wurde der den 50% des ursprünglichen Maximums zugehörige Verdünnungswert durch Interpolation ermittelt. Eine solche Polarogrammserie, deren Aufnahme nur wenige Minuten beansprucht, ist in Abb. 15 dargestellt.

Die Daten des Teiles III der Abb. 14 wurden derart zusammengestellt, daß die Amylosekonzentration aus der Jodsorption errechnet wurde, u. zw. in der Voraussetzung, daß die Jodsorption reiner Amylose 19,6% beträgt, und die Amylopektinkonzentration den Unterschied der im Wege der Hydrolyse bestimmten Gesamtkohlenhydratkonzentration und der Amylosekonzentration darstellt.

Im Teil II der Abb. 14 sind die aus den Daten der Titrierung errechneten Jodsorptionswerte aufgenommen. Wie sich zeigt, spielt sich die Zunahme der Jodsorption in 2 leicht zu unterscheidenden Abschnitten ab. Dies ist gleichbedeutend damit, daß sich das Auslösen der Amylose ebenfalls in 2 Abschnitten abspielt, was auch dadurch erwiesen erscheint, daß auch die zur Dämpfung des

50%igen Sauerstoffmaximums erforderliche Konzentration in der Temperaturfunktion zwei Stufen aufweist.

Das amperometrische Titrieren der Lösungen wurde mit 0,01 n J_2 Lösung durchgeführt. Die Titrierungskurven der bei verschiedenen Temperaturen gezogenen Proben sind in Abb. 16 dargestellt. Sie lassen erkennen, daß die Richtungstangente des zweiten Abschnittes dieser Kennlinien im Falle der bei höheren Temperaturen entnommenen Proben niedriger liegt. Dies bedeutet,

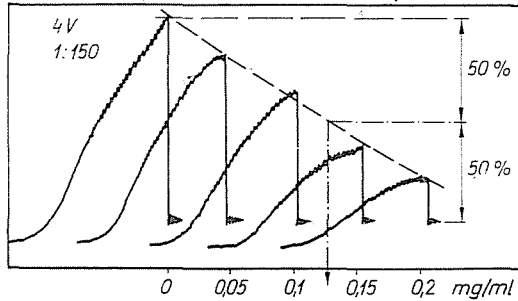


Abb. 15. Bestimmung der zur 50%igen Dämpfung des polarographischen Sauerstoffmaximums erforderlichen Konzentration

daß die zum adsorptiven Binden von Jod fähige Komponente — die nichts anderes als Amylopektin ist — zugenommen hat. Auch dies beweist, daß im Anfangsstadium der Verkleisterung tatsächlich nur Amylose ausgelöst wird.

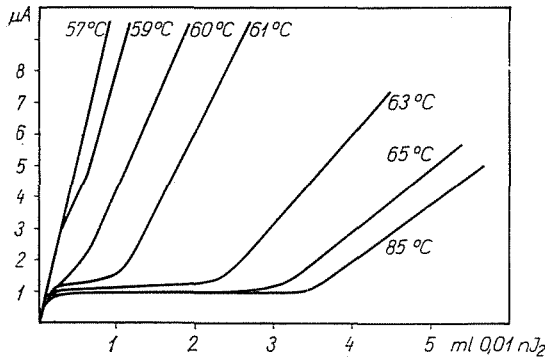


Abb. 16. Amperometrische Titrierungskurven von Mustern aus den bei verschiedenen Temperaturen in Verkleisterung begriffenen Suspensionen

Mikroskopische Aufnahmen beweisen, daß die Stärkekörner nicht zu gleicher Zeit zu verkleistern beginnen. Aus Abb. 17 ist der Zustand des Kartoffelstärkekorns vor Beginn der Verkleisterung ersichtlich. In diesem Zustande sind die Körner noch unversehrt, und die aufgenommenen 20—30% Wasser können aus den Körnern leicht entfernt werden.

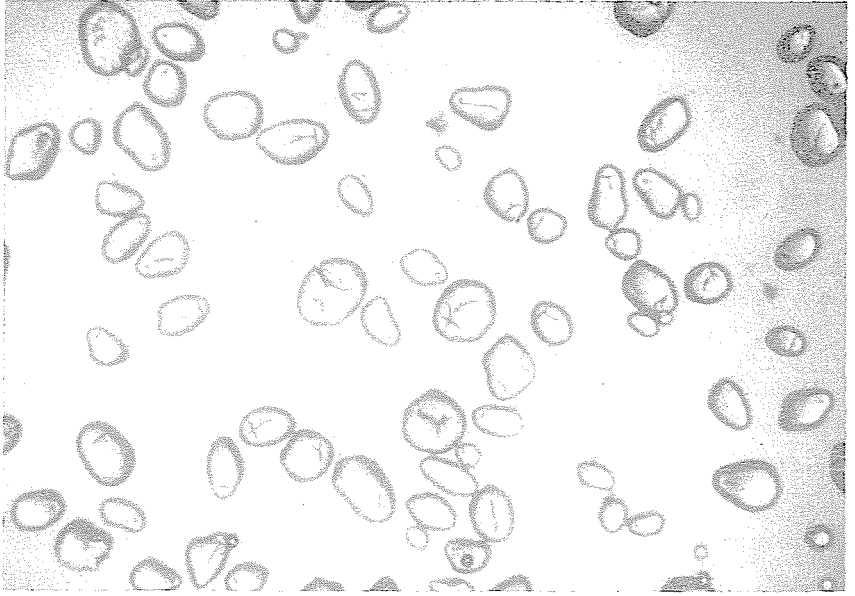


Abb. 17. Zustand der Kartoffelstärkekörner in Wasser bei 57° C

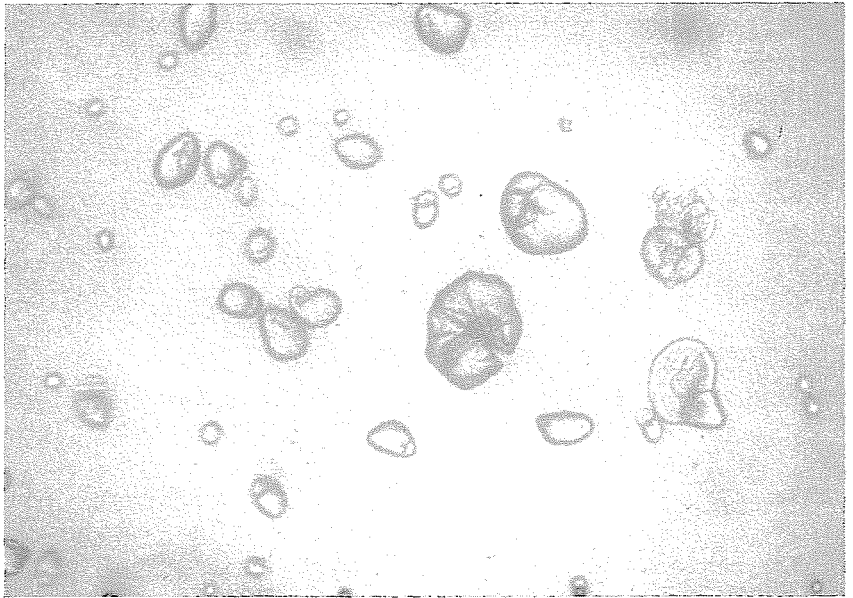


Abb. 18. Zustand der Kartoffelstärkekörner in Wasser bei 58° C

Abb. 18 zeigt, daß in dem System bereits bei 58° C in Verkleisterung begriffene Körner vorhanden sind, während der übrige Teil der Körner noch vollkommen intakt zu sein scheint. Auch aus den Abbildungen 18 und 19 geht hervor, daß die Körner nicht auf ihrem vollem Umfang zu verkleistern beginnen, sondern nur auf irgendeinen, vermutlich auf dem Teil der lockersten Struktur. In Abb. 20 ist jener Zustand der Körner dargestellt, der dem im Teil I der Abb. 14 ersichtlichen Minimum der Lichtdurchlässigkeit entspricht. Dies entspricht also dem Quellmaximum. Wie aus Abb. 20 ersichtlich, sind in diesem Zustande sozusagen alle Körner verkleistert. Sobald dieser Zustand eintritt, beginnt die Lichtdurchlässigkeit der Suspension zu steigen, weil sich die Suspension in zunehmendem Maße in Richtung der »Lösung« bewegt. Dies kann aber nur nach längerem Erwärmen erreicht werden, weil selbst bei 85° C — wie dies aus Abb. 21 hervorgeht —, auf das 30—40fache ihres ursprünglichen Volumens aufgedunsene Raumgitter noch gut erkennbar sind.

Das Aufquellen der Körner noch vor Erreichen des Quellmaximums bedeutet aber nicht zugleich auch deren Auflösung. Wie wir aus Teil III der Abb. 14 ersehen können, lösen sich aus dem aufgedunsenen Raumgitter vor Erreichen des Quellmaximums lediglich etwa 30% der Gesamtamylose aus. Nach dem Erreichen des Maximums wächst die Menge der ausgelösten Amylose rapid. Die Kurve verflacht schnell, wesentlich früher als die Kennlinie der Lichtdurchlässigkeit. Wird die Temperatur weiter erhöht, so beginnt die Jodsorption wieder zu steigen, und erreicht ihren endgültigen Grenzwert erst dort, wo die Lichtdurchlässigkeit. Dies beweist, daß zum restlosen Auslösen der Amylose die nahezu vollständige Dispersion des Raumgitters erforderlich ist. Das Auslösen der Amylose in zwei Stufen wird auch durch die beiden Stufen der polarographischen Maximumdämpfung nachgewiesen.

Die temperaturabhängigen Änderungen der Amylose- und Amylopektinkonzentration sind im Teil III der Abb. 14 dargestellt.

Auf Grund des Vorhergesagten kann der Verkleisterungsprozeß des Stärkekorns in folgende Phasen zerlegt werden:

1. Abschnitt der reversiblen Wasseraufnahme. Bis zum Erreichen des Änderungspunktes (Punkt »V« in Abb. 2) erfährt das Korn vornehmlich nur reversible Änderungen. Die aufgenommenen 20—30% Wasser können durch behutsames, langsames Trocknen bei tiefen Temperaturen nahezu spurlos entfernt werden. Von einer restlosen Reversibilität kann aus dem Grunde nicht gesprochen werden, weil eine nachweisliche, außerordentlich kleine Amylosemenge vor dem Erreichen des Änderungspunktes ausgelöst wird.

2. Abschnitt der irreversiblen Quellung. Beim Änderungspunkt setzt die energische Quellung der Körner und die Desorganisation der ursprünglichen Kornstruktur ein. Die Lichtdurchlässigkeit der Suspension nimmt ab, und der überwiegende Teil der Körnchen verkleistert. In diesem Abschnitt werden aber bloß etwa 30% der Gesamtamylose aus dem aufgedunsenen Raumgitter ausge-

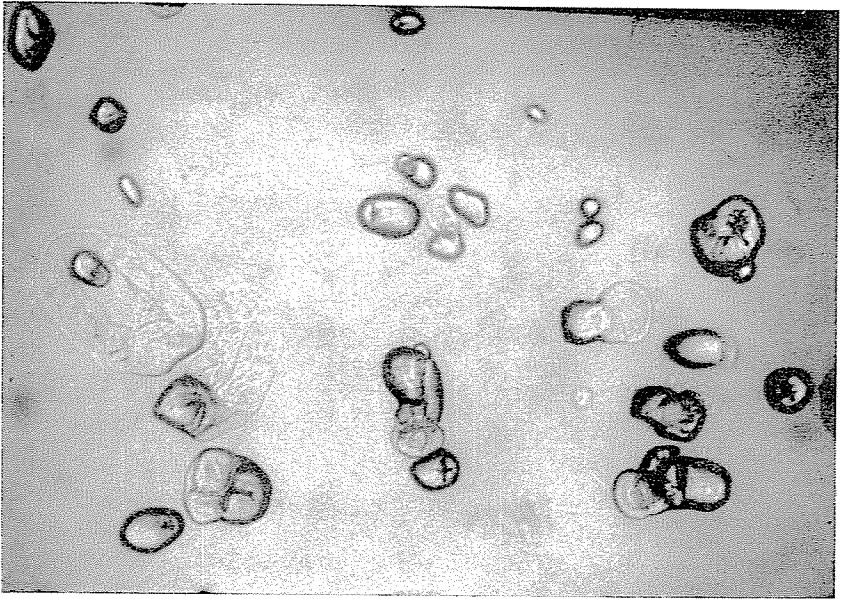


Abb. 19. Zustand der Kartoffelstärkekörner in Wasser bei 61° C

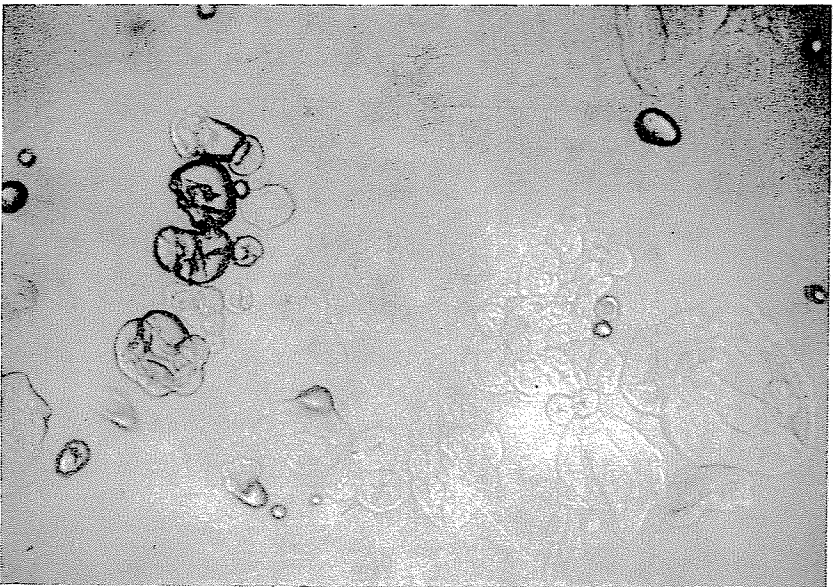


Abb. 20. Zustand der Kartoffelstärkekörner in Wasser bei 65° C

löst. Das Auslösen der Amylose sowie die Abnahme der ein 50%iges Maximumdämpfen verursachenden Konzentration verläuft beim Quellmaximum (Punkt »M« auf Abb. 2) am raschesten.

3. Das Auslösen der ersten Amylosefraktion wird im III. Abschnitt beendet. Wie aus Abb. 14 zu ersehen ist zeigt bei einer um 8—10° C über dem Quellmaximum liegenden Temperatur sowohl die Zunahme der J₂ Sorption

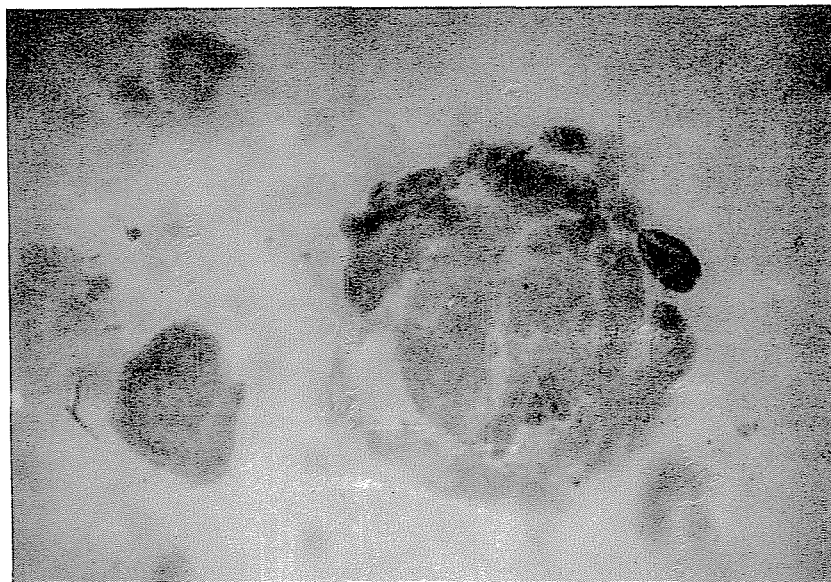


Abb. 21. Zustand der Kartoffelstärkekörner in Wasser bei 85° C

als auch die Kurve der Maximumdämpfung eine zweite Stufe. Dies ist darauf zurückzuführen, daß Amylose in der Tat aus zwei Fraktionen besteht. Das Auslösen der Amylose niedrigeren Polymerisationsgrades bzw. der an ein Raumgitter nicht gebundenen Amylose endet bis zu diesem Punkte (Punkt »C« in Abb. 2).

4. Der Abschnitt des vollkommenen Übergehens in Lösung. Im vierten Abschnitt wird das Raumgitter in seine Elemente dispergiert. Auch die gebundene Amylose höheren Polymerisationsgrades wird ausgelöst. Der molekulardisperse Zustand kann nur durch kräftige physikalische (Kochen unter Druck) oder chemische Einwirkungen erzielt werden.

Zusammenfassung

Die von COOK und AXTMAYER ausgearbeitete Methode zur Untersuchung der Verkleisterung wurde unsererseits modifiziert. Der Verlauf der durch diese Methode aufgenommenen Verkleisterungskurven (Änderung der Lichtabsorption in Abhängigkeit von der Temperatur)

ist für die Umstände der Verkleisterung bzw. der Quellung und für die Art der verkleisterten Stärke kennzeichnend. Der Änderungspunkt, die Neigung und das Lichtabsorptionsmaximum der verschiedenen Verkleisterungskurven sind vergleichbar, sofern die Umstände der Verkleisterung identisch waren.

Den Verlauf der Verkleisterung von Stärke beeinflussen zahlreiche Faktoren, so daß die ziffermäßige Angabe einer eindeutigen Verkleisterungstemperatur nur dann sinnvoll ist, wenn auch alle Umstände des Messens mitangegeben werden.

Es wurde untersucht, inwieweit die Meßmethoden, die Eigenschaften der untersuchten Stärke, die Umstände der Verkleisterung, die mit verschiedenen Stoffen durchgeführten Vorbehandlungen und Zusatzstoffe die Verkleisterungseigenschaften des Stärkekorns beeinflussen. Die Wirkung des Feuchtigkeitsgehaltes, der Einfluß von Lauge, des pH-Wertes, der Korngröße, der Dextrinisation und der Anwesenheit der Enzyme wurde eingehend geprüft.

Durch Messen der ausgelösten Stoffmenge, der Jodsorption, des polarographischen Maximumdämpfungsvermögens, sowie der Lichtdurchlässigkeit der in Verkleisterung begriffenen Suspension wurde der Verkleisterungsmechanismus der Kartoffelstärkekörner untersucht.

Es wurde festgestellt, daß

1. eine Stoffauslösung auch vor Erreichen des Änderungspunktes stattfindet;
2. der Amylosegehalt des Korns in zwei Stufen ausgelöst wird; im Quellabschnitt wird die ungebundene Amylose niedrigeren Polymerisationsgrades (etwa 30% der Gesamtamylose), und im Abschnitt des Dispergierens die gebundene Amylose (höheren Polymerisationsgrades) ausgelöst;
3. das Auslösen von Amylopektin erst im Abschnitt des Dispergierens beginnt.

Literatur

1. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E., BEKE, GY.: Die Nahrung **3**, 617 (1959)
2. KEMPF, W.: Die Stärke **7**, 161 (1955)
3. PAGENSTEDT, W.: Die Stärke **3**, 202 (1951)
4. LINDEMANN, E.: Die Stärke **4**, 150 (1952)
5. LINDEMANN, E.: Die Stärke **5**, 62 (1953)
6. CROSSLAND, L. B., FAVOR, H. H.: Cereal Chem. **25**, 213 (1948)
7. HOFSTEE, J.: Chemisch Weekblad **46**, 515 (1950)
8. MAZURS, E. G., SCHOCH, T. J., KITE, F. E.: Cereal Chem. **34**, 141 (1957)
9. GROGG, B., CALDWELL, E. F.: Cereal Chem. **35**, 196 (1958)
10. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E.: Fette, Seifen, Anstrichmittel **61**, 656 (1959)
11. BUZÁCH, A.: Kolloidikai Praktikum. Tankönyvkiadó, Budapest (1953)
12. RASK, O. S., ALSBERG, C. L.: Cereal Chem. **1**, 7 (1924)
13. KERR, R. W.: Chemistry and Industry of Starch. Academic Press, New York (1950)
14. CAESAR, G. V.: Ind. Eng. Chem. **24**, 1432 (1932)
15. RADLEY, J. A.: Starch and its Derivates. Chapman Hall, London (1953)
16. KESSLER, C. C., BECHTEL, W. G.: Anal. Chem. **19**, 16 (1947)
17. BECHTEL, W. G.: Cereal Chem. **24**, 200 (1947)
18. DE WILLINGEN, A. H. A.: Die Stärke **5**, 40 (1953)
20. SAMEC, M.: Kolloidchem. Beihefte **3**, 123 (1912)
21. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., BEKE, GY.: Die Nahrung **2**, 697, (1958)
22. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E., BEKE, GY.: Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **12**, 205 (1959)
23. COOK, D. H., AXTMAYER, J. M.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **9**, 226 (1937)
24. BECKORD, O. O., SANDSTEDT, R. M.: Cereal Chem. **24**, 250 (1947)
25. MORGAN, W. L.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **12**, 313 (1940)
26. KÜNTZEL, A., DOEHNER, K.: Koll. Z. **86**, 124, 130, 254, 258 (1939)
27. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E.: Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. **13**, 1 (1960)
28. SJOSTROM, O.: Ind. Eng. Chem. **28**, 63 (1936)
29. HUSS, H.: Archiv. f. Botan. **18**, 23 (1922)
30. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E., GANTNER, G. S.: Die Nahrung **3**, 877 (1959)
31. SAIR, L., FETZER, W. R.: Ind. Eng. Chem. **36**, 205 (1944)
32. MULLEN, K. W., PACSU, E.: Ind. Eng. Chem. **34**, 807 (1942)
33. SCHOCH, T. J., FRENCH, D.: Cereal Chem. **24**, 231 (1947)
34. ULLMANN, M.: Ernährungsforschung **1**, 96 (1956)
35. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Die Stärke **8**, 123 (1956)
36. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: Periodica Polytechnica (Chem.) **1**, 223 (1957)

37. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: *Magy. Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl.* **10**, 437 (1958)
38. BRÉBANT, R.: *Industr. Agric. Aliment.* **66**, 141 (1949)
39. HARRIS, R. H., SIBBIT, L. D.: *Food Research* **14**, 190 (1949)
40. SAVAGE, R. R., DEATHERAGE, W. L., MAJEL, M. MACMASTERS, SENTI, F. R.: *Cereal Chem.* **35**, 380 (1958)
41. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J., LÁSZLÓ, E.: *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **61**, 656 (1959)
42. MARK, H., TOBOLSKY, A. V.: *Physical Chemistry of High Polymeric Systems*. Interscience, New York (1955)
43. DÖRNER, H.: *Die Stärke* **2**, 73 (1950)
44. BADENHUIZEN, N. P.: *Trans. Faraday Soc.* **42B**, 255 (1946)
45. BADENHUIZEN, N. P.: *Chronica Botanica* **2**, 123 (1938)
46. ULLMANN, M.: *Ernährungsforschung*, **3**, 580 (1958)
47. HANSULD, M. K., BRIANT, A. M.: *Food Research* **19**, 581 (1954)
48. PELSSENKE ET AL.: *Die Stärke* **8**, 176 (1956)
49. HARRIS, R. H., BANASIK, O.: *Food Research* **13**, 70 (1948)
50. DUBOIS, M., WILLM, C. H.: *Bull. Meunerie* **164**, 65 (1958)
51. RUSZNÁK, I., FUKKER, K., KRÁLIK, J.: *Acta Chimica Hungarica* **9**, 49 (1956)
52. BREZINA, M., ZUMAN, P.: *Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie*. Leipzig (1956)
53. HOLLÓ, J., SZEJTLI, J.: *Élelmiszervizsgálati Közlemények* **4**, 64 (1958)

| | | |
|----------------|---|-----------------------------|
| Prof. J. HOLLÓ | } | Budapest XI. Gellért tér 4. |
| J. SZEJTLI | | |
| G. S. GANTNER | | |
| E. LÁSZLÓ | | |