

beiden Kurven gefunden. An Hand des Absorptionsverlaufs des ausbelichteten Papiers, das keine lichtempfindliche Substanz mehr enthält, ergab sich aber, daß die Diskrepanz dadurch vorgetäuscht wird, daß der Papieruntergrund ebenfalls im Ultraviolett absorbiert. Bei Bildung der Differenzkurven zeigt sich, daß die spezifische Farbstoffabsorption auch nach kürzeren Wellenlängen zu wieder zurückgeht und daß auch dieser Teil weitgehend mit der gefundenen spektralen Empfindlichkeitsverteilung übereinstimmt. Eine Verschiebung des Absorptionsspektrums und der spektralen Empfindlichkeit nach der langwelligeren Seite zu, ist demnach sicher. Man beobachtet solche Verschiebungen auch in anderen Fällen beim Übergang von der Lösung zur reinen Verbindung (z. B. bei den Ketonen), und es erscheint prinzipiell möglich, daß dies mit speziellen Bindungs- und Assoziationskräften zusammenhängt. Diese wären demnach beim Ozalid-Kontrastpapier, wo eine Lackzwischenschicht aufgebracht ist, nicht so ausgeprägt wie beim Ozalid-Rapid F-Blau-Papier mit direkter Einfärbung.

Die genaue Kenntnis der Empfindlichkeitsverteilung ist für die Auswahl der richtigen Lampensorte wichtig. Bei

Quecksilber-Dampflampen z. B. ist die Energie in dem hier in Frage kommenden Spektralbereich um 3 Linien konzentriert (366, 404 und 436 m μ), deren relative Intensitäten sich etwa wie 100:40:80 verhalten. Aus dem oben gefundenen Empfindlichkeitsverlauf, Bild 3, geht nun hervor, daß beim Kontrast-Papier die Linie bei 436 m μ nur mit 30% und die 366 m μ mit 60% der maximalen möglichen Empfindlichkeit erfaßt wird. Beim Rapid-Papier sind die entsprechenden Ausbeuten dagegen 100% für die Linie bei 436 m μ , 80% für 404 m μ und 65% für 366 m μ . Man sieht die Verhältnisse auch in Bild 2, in dem die Photometerkurven der spektralen Ausbleichungen der Papiere gezeigt sind.

Diese Verhältnisse spielen neben der Herstellung von Kontaktkopien auch für Fragen der Vergrößerung auf Lichtpaspapier eine besondere Rolle⁵⁾. Hier ist man von vornherein auf die Quecksilber-Hochstdrucklampen angewiesen, bei denen das Verhältnis von wirksamer Strahlung zur Gesamtemission von allen in Frage kommenden Lampentypen das günstigste ist.

eingeg. am 18. Januar 1954 [A 566]

⁵⁾ Vgl. K. Hoffmann, Elektrotechn. Z. 74, 82 [1953].

Analytisch-technische Untersuchungen

Phasenanalyse unter Verwendung von nichtwässerigen Lösungsmitteln

Trennungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln I¹⁾

Von BRUNO SANSONI, Regensburg

Aus dem Institut für anorgan. und analytische Chemie der Phil.-Theol. Hochschule Regensburg

Über tausend qualitative Löslichkeitsversuche mit einfachen anorganischen Salzen zeigen, daß zu analytischen Untersuchungen nicht nur Wasser, sondern auch verschiedene nichtwässerige Lösungsmittel verwendet werden können. Die Analyse von Rückstand und Lösung eines mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel behandelten Salzgemisches ergibt oftmals, als welche Salze die Ionen einer trockenen Analysensubstanz vorliegen.

Es ist seit langem bekannt, daß sich zahlreiche anorganische Salze in bestimmten nichtwässerigen, protonenhaltigen Lösungsmitteln sehr gut auflösen. In Wasser unlösliche Salze sind manchmal in nichtwässrigen Lösungsmitteln löslich. Beispielsweise löst sich basisches Nickel- oder Zinkcarbonat gut ohne Gasentwicklung in geschmolzenem Acetamid, während dagegen Natriumcarbonat oder Natriumchlorid unlöslich sind. Häufig kann eine ausgeprägte Selektivität der Löslichkeit gerade von solchen Salzen beobachtet werden, welche sich gegenüber Wasser kaum unterscheiden. So löst sich, um ein anderes Lösungsmittel zu nennen, Calciumnitrat vollständig in Eisessig (99–100proz.), während Strontium- und Bariumnitrat unlöslich sind. Kaliumdichromat löst sich in Dimethylformamid, aber Kaliummonochromat ist vollkommen unlöslich. Nickelchlorid, Nickelsulfat, Nickelcarbonat und Nickelacetat bleiben in Dioxan praktisch vollkommen ungelöst, während Nickelnitrat sich in der Wärme gut löst. Diese selektiven Löslichkeitsunterschiede sind in der Praxis der klassischen anorganischen Analyse weniger

geläufig. Das scheint damit zusammenzuhängen, daß viele allgemeine Begriffe der Chemie in Lösungen früher definitionsgemäß oft streng auf das eine Lösungsmittel Wasser beschränkt waren – wie das Beispiel der Säure-Base-Theorien zeigt – und so in der klassischen Analyse der Blick von der Verwendung anderer Lösungsmittel ferngehalten wurde. Einen Übergang bilden die analytischen Arbeiten in gemischt-wässrigen Lösungsmitteln, z. B. die Fällung der Chloride in wässriger konz. Salzsäure nach W. Fischer und Mitarbeiter, oder Fällungen unter Alkohol-Zusatz.

Der bekannte qualitative Trennungsgang in wässriger Lösung gestattet es nur festzustellen, welche Ionen in einem gegebenen Substanzgemisch enthalten sind. Es wurde gefunden, daß sich einige organische Lösungsmittel in entsprechender Kombination dazu eignen, nach Behandlung des festen Salzgemisches einer Analysenprobe und anschließender Analyse von Lösung und Rückstand festzustellen, als welche Salze die Ionen in dem Analysengemisch vorliegen. Einfachere Analysenbeispiele werden seit einiger Zeit im hiesigen Anfängerpraktikum ausgeführt. Die Methode ist auch für quantitative Bestimmungen geeignet. Etwa 100 bis 140 in der Analysenausgabe gebräuchliche anorganische Salze werden auf ihre Löslichkeit in Acetamid, geschmolzen (rein, Merck), Dime-

¹⁾ Herrn Prof. Dr. K. Andress, Erlangen, zum 60. Geburtstag. Die folgende Arbeitsreihe wurde angeregt durch Untersuchungen von Janrik Bjerrum über die Kinetik der Komplexbildungsreaktion, in denen mit verdünnten alkoholischen Lösungen anorganischer Salze gearbeitet wird (private Mitteilung 1951; Vortrag Symposium of Coordination Chemistry, Kopenhagen, August 1953) und den modernen Säure-Base-Antibase-Begriff von Brønsted-Lewis-J. Bjerrum.

thylformamid (rein, *BASF*), Dioxan (rein, *Bayer*), Eisessig (99–100 proz., *Lech-Chemie*), Formamid (rein, *Merck*, 1 mal dest.), Harnstoff, geschmolzen (techn. rein, *Bayer*) nach *Clark*²), Pyridin (reinst, *Rütger*), konz. Schwefelsäure (rein, 98,5 proz.) und zum Vergleich in Wasser geprüft. Es wird dazu jeweils eine kleine Spatelspitze (etwa 100 mg) Salz mit 5 ml Lösungsmittel versetzt, nötigenfalls 10 min zum Sieden erhitzt und aus dem eingedampften Filtrat qualitativ die in Lösung gegangene Menge bestimmt. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1. Als Beispiel bringt Tabelle 2 die Löslichkeiten in Pyridin.

Lösungsmittel	Untersuchte Subst.	Davon waren		
		prakt. unlös.	teilweise lös.	lös.
Schwefelsäure, 98,5 % (chem. rein), in der Wärme	121	1 % (1)	7 % (9)	92 % (111)
Formamid (rein, 1 mal dest.)	137	10 % (14)	12 % (16)	78 % (107)
Harnstoff, geschmolzen (techn. rein), vgl. auch ²)	117	9 % (10)	14 % (17)	77 % (90)
Wasser, dest.	143	27 % (38)	3 % (5)	70 % (100)
Acetamid, geschmolzen (rein)	114	35 % (40)	11 % (12)	54 % (62)
Eisessig (99 bis 100 %), vgl. auch ²)	101	21 % (21)	32 % (32)	47 % (48)
Dimethylformamid	127	47 % (60)	17 % (22)	36 % (45)
Pyridin (reinst)	120	58 % (70)	14 % (17)	28 % (33)
Dioxan, rein	137	83 % (114)	14 % (19)	3 % (4)
Zusammen	1117	33 % (368)	13 % (149)	54 % (600)

Tabelle 1

Vergleich des Auflösungsvermögens verschiedener Lösungsmittel für einfache anorganische Salze. (Die Lösungsmittel wurden nach Möglichkeit absichtlich ohne besondere Vorbehandlung verwendet)

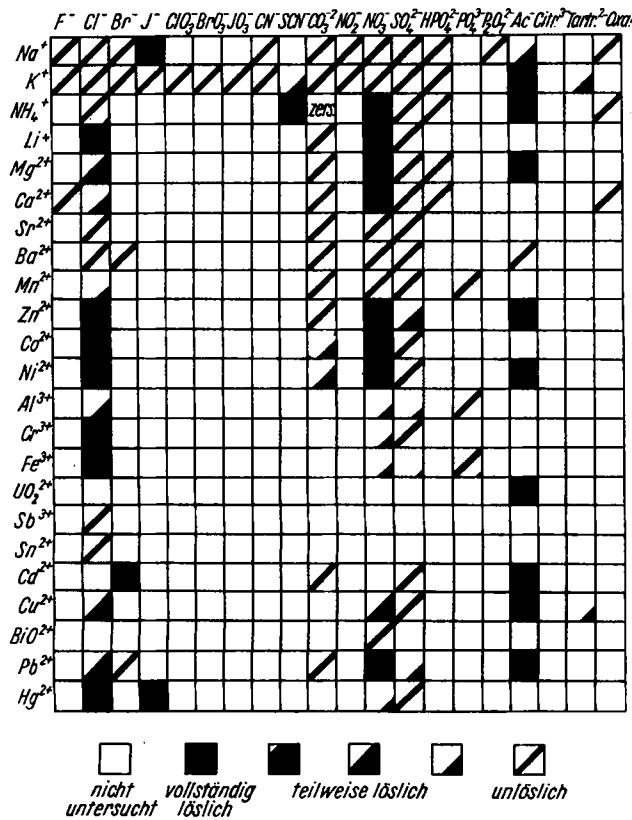


Tabelle 2. Löslichkeit anorganischer Salze in Pyridin

²) R. E. D. Clark, Nature (London) 168, 876 [1951].

Im allgemeinen sind die Löslichkeiten wesentlich anders als in Wasser. So lösen sich u. a. die folgenden in Wasser unlöslichen bzw. schwerlöslichen Salze:

Acetamid: $MgCO_3$, $ZnCO_3$, $NiCO_3$.

Dimethylformamid: $SrCO_3$, AgJ und $KClO_4$.

Eisessig: vollständig $MgCO_3$, $BaCO_3$, $ZnCO_3$, $NiCO_3$, $PbCO_3$, bas. $CuCO_3$, $BiONO_3$, teilweise $CaHPO_4 \cdot HgJ_2$.

Formamid: vollständig $LiCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$, $ZnCO_3$, $PbCO_3$, HgO ; teilweise $CaCO_3$, $SrCO_3$, $MnCO_3$, $CoCO_3$, MgO , MnO_2 , PbO_2 .

Harnstoff (vgl. auch ²)): vollständig $MgCO_3$, $BaCO_3$, $ZnCO_3$, $NiCO_3$, $PbCO_3$, $MgHPO_4$, $KClO_4$, Cu-Tartrat, teilweise Ca -Oxalat, $CaSO_4$, $PbSO_4$.

Pyridin: vollständig HgJ_2 , teilweise $NiCO_3$, $CoCO_3$, $PbSO_4$.

Konz. Schwefelsäure: Li_2CO_3 , $SrCO_3$, $BaCO_3$, $MnCO_3$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $PbSO_4$, $MgHPO_4$, $CaHPO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$, CaF_3 , $Ca(OH)_2$, CaC_2O_4 , SrC_2O_4 , ZnS , CdS , MgO , ZnO , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 .

Alkalosalze, bes. Natriumsalze, lösen sich in Wasser fast ausnahmslos leicht auf. Es ist auffällig und interessant, daß sich diese Salze in den Lösungsmitteln, die in Tab. 1 unterhalb Wasser stehen und ein geringeres Lösungsvermögen als Wasser besitzen, fast ausnahmslos nicht lösen (ausgenommen Eisessig). Alkalosalze gehören hier zur Gruppe der unlöslichsten Salze. Zur Komplexbildung neigende Schwermetallkationen lösen sich in den untersuchten Lösungsmitteln häufig sehr gut und zum Teil mit intensiven Farberscheinungen als in Wasser (Ausnahme: konz. Schwefelsäure). Das deutet darauf hin, daß am Lösungsvorgang neben Dipolwirkungen mehr als bei der Auflösung in Wasser Antibase-Base-Reaktionen beteiligt sein können. Im anorganisch-analytischen Unterricht überrascht es oft, daß Wasser nicht das beste Lösungsmittel für einfache anorganische Salze ist, sondern z. B. in Tabelle 1 erst an vierter Stelle hinter konz. Schwefelsäure, Formamid und Harnstoff steht.

Arbeitsvorschrift

Man bestimmt in wässriger Lösung zunächst die vorhandenen Kationen und Anionen. Um festzustellen, als welche Salze die gefundenen Ionen in einer festen Probe eines Salzgemisches vorliegen, wird eine Spatelspitze Substanz im Vakuumexsikator getrocknet, im 100 ml-Becherglas beispielsweise mit 20 ml Pyridin versetzt und unter dem Abzug 10 min am Sieden gehalten. Die Suspension wird noch heiß auf einem Glasfiltertiegel G 4 abgesaugt oder filtriert und dreimal mit je 5 ml Pyridin, welches verworfen wird, gewaschen. 1 ml des Pyridin-Filtrates wird im wässrigen, verdünnt salzauren Medium mit H_2S auf größere Mengen von Hg geprüft (könnte sich bei der weiteren Behandlung verflüchtigen und dem Nachweis entziehen). In einer Porzellschale werden dem übrigen Filtrat 10 ml H_2O und dann vorsichtig tropfenweise etwa 5 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt. Schließlich wird abgezocht (brennbar!), verglüht und in wässrigem Medium wie üblich auf Kationen analysiert.

Zur Kontrolle prüft man den Rückstand der Pyridin-Lösung ebenfalls auf Kationen.

Ein Vergleich der Kationen aus der Pyridin-Lösung bzw. dem Rückstand und der Anionen aus der wässrigen Lösung mit der Löslichkeitstabelle (Tabelle 2) läßt in vielen Fällen eindeutig entscheiden, welche Salze ursprünglich vorgelegen haben.² Die Zuordnung eines Kations zur Lösung oder zum Rückstand geschieht nach der gefundenen Hauptmenge

²) G. Maass u. G. Jander, Fortschr. chem. Forsch. 2, 619 [1953].

des Kations. Spuren von als Pyridin-unlöslich bezeichneten Salzen können sich doch lösen und brauchen nicht beachtet zu werden. Ist das Ergebnis des Vergleiches mehrdeutig, so wird das Löslichkeitsverhalten der Substanz in einem zweiten nichtwässerigen Lösungsmittel nach dem gleichen Verfahren herangezogen. Am geeignetsten sind selbstverständlich nur solche Lösungsmittel, die einen Teil aller in Betracht gezogenen Salze entweder vollständig oder praktisch nicht lösen. Es folgen einige Analysenbeispiele aus dem hiesigen Anfängerpraktikum.

Beispiel 1. Gegeben: ein Gemisch von je einer kleinen Spatelspitze (etwa 100 mg) $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{HgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Analyse in Wasser ergibt die Ionen: Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} . Die Pyridin-Lösung enthält: Hauptmenge Co. Pyridin-Rückstand: Hg, Ni (Spur Co). Vergleich mit der Löslichkeitstabelle (Tabelle 2) ergibt: HgSO_4 , NiSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Das Ergebnis ist eindeutig.

mit je 5 cm³ Dioxan eben bis zum Sieden erhitzt und abgesaugt. Die vereinigten Filtrate werden in ein 400 cm³ Becherglas überführt, die Saugflasche mit wenig Wasser nachgespült und dann die Hauptmenge Dioxan bis fast zur Trockene abgedampft. Den Rückstand nimmt man mit 200 cm³ Wasser auf, gibt 1 kleine Spatelspitze NH_4Cl zu und macht schwach essigsauer (pH etwa 5 bis 6). Man füllt wie üblich mit einer 1 proz. alkoholischen Dimethylglyoxim-Lösung. Die Tabelle 3 enthält als Beispiel eine Versuchsreihe, welche ohne Vorübung im hiesigen chemischen Praktikum ausgeführt wurde.

Über die umfangreicheren Untersuchungen wird später an anderer Stelle ausführlicher berichtet.

Prof. Dr. G.-M. Schwab, München, fragte in einer Diskussionsbemerkung auf der Chemiedozententagung in Erlangen 1954, ob Störungen beobachtet wurden, wenn die aus verschiedenen Salzen primär gelösten Ionen sekundär untereinander unlösliche Fällungen liefern. — Grundsätzlich ist dann das Verfahren für diese Ionenkombination in dem betr. Lösungsmittel nicht anwendbar. Die bisherigen Fällungsversuche zeigten beim Vergleich mit den

a) Es wurde mit einem Papierfilter (Schwarzband, Schleicher u. Schüll) filtriert und zur Nickelfällung Dioxan vorher vollständig abgedampft.

Einwaage $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg Ni	$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg	$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ mg	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mg	NiCO_3 mg	KNO_3 mg	NaNO_3 mg	NaCl mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg	$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg	Auswaage $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mg Ni	Fehler %
100	200	80	300	100	80	—	—	—	—	101,0	+1,0
100	200	200	400	400	200	200	200	150	100,8	+0,8	
50	200	150	300	300	150	150	150	150	50,8	+1,6	
50	150	200	200	200	150	150	200	200	50,6	+1,2	
50	100	150	100	150	100	100	100	—	50,6	+1,2	
50	—	200	300	—	—	250	50	—	100	51,2	+2,4
50	150	—	—	—	—	—	—	150	—	50,8	+1,6
50	50	100	200	—	—	100	—	—	—	50,5	+1,0
50	—	—	—	—	—	100	100	100	—	50,7	+1,4
25	100	50	100	—	80	—	—	—	50	25,8	+3,2

b) Die Nickel-Fällung erfolgte nach obiger Vorschrift, jedoch wurde Dioxan nicht bis zur Trockene abgedampft.

100	200	200	—	—	—	200	—	50	99,0	-1,0	
100	—	—	300	—	200	200	—	—	98,9	-1,1	
100	200	200	300	100	100	100	150	—	98,0	-2,0	
50	100	100	200	150	100	100	—	100	49,1	-1,8	
50	100	100	200	200	80	80	100	150	100	48,8	-2,4
50	100	—	—	300	—	100	100	150	—	49,3	-1,4
50	100	100	100	—	100	100	—	—	—	49,5	-1,0
50	100	150	200	—	—	—	—	100	—	49,4	-1,2
50	—	—	200	—	—	250	—	—	—	49,4	-1,2
25	50	—	150	—	100	100	—	100	—	23,9	-4,4

Tabelle 3. Bestimmung von Nickelnitrat neben anderen Nickel-, Erdalkali- und Alkalosalzen

Beispiel 2. Gegeben: ein Gemisch von je einer kleinen Spatelspitze HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{aq}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In wässrigem Medium gefunden: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . Pyridin-Lösung: Hg, Pb, Ca, (Spur Co). Pyridin-Rückstand: Cu, Cr, Ni, Hauptmenge Co. Es waren ursprünglich in der Substanz enthalten: HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, NiSO_4 , CoSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Das Ergebnis ist eindeutig.

Beispiel 3. Gegeben: $\text{HgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, BiONO_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{aq}$. In wässrigem Medium gefunden: Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-} . Pyridin-Lösung: Pb, Cu, Ni, Co, Zn. Pyridin-Rückstand: Hg, Bi, Cd, Mn. Es ergibt sich: Pb^{2+} als Nitrat oder Acetat, Cu^{2+} als Nitrat oder Acetat, Ni^{2+} als Nitrat, Acetat oder Chlorid, Co^{2+} als Chlorid oder Nitrat, BiONO_3 , CdSO_4 , HgSO_4 , MnSO_4 . Nur die letzteren Kombinationen sind eindeutig. Für Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} muß sich eine analoge Untersuchung in einem anderen Lösungsmittel anschließen.

Beispiel 4. Bestimmung von Nickelnitrat neben anderen Nickel-, Erdalkali- und Alkalosalzen. Eine bestimmte, vorher im Exsikkator über CaCl_2 getrocknete Menge $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wird in einem hohen 100 cm³ Becherglas mit den anderen ebenfalls getrockneten Salzen (nach Tabelle 3) vermischt und 10 cm³ Dioxan (reinst, Merck) zugefügt. Dann erhitzt man unter Umrühren kurz zum Sieden, läßt bis etwa 90 °C abkühlen und dekantiert über einem Glasfiltertiegel G 4 ab. Der Rückstand im Becherglas wird 2 mal

entsprechenden Löslichkeitsversuchen, daß in den verwendeten Lösungsmitteln die Ionenkombinationen unlöslicher Salze beim Fällungsversuch häufig keine Niederschläge liefern. Während beispielsweise in Dimethylformamid von 87 untersuchten Salzen 29 unlöslich, 19 teilweise löslich und 39 löslich waren, gab es in den entsprechenden Ionenkombinationen eine vollständige Fällung, 10 lieferten teilweise Fällung und 77 keine Fällung. Inwieweit diese Beobachtung auf Übersättigung beruht, durch die Beteiligung undissoziierter Moleküle bedingt wird oder das thermodynamische Gleichgewicht im Vergleich zu den aus wässriger Lösung dargestellten unlöslichen Salzen infolge anderer Struktur und chemischer Zusammensetzung des Bodenkörpers ganz verschieden ist, soll durch weitere Versuche geklärt werden. Für verschiedene Ionenkombinationen erwies sich jedoch erstere Möglichkeit als unwahrscheinlich.

Herrn Prof. Dr. R. Klement, Regensburg, danke ich vielmals für Unterstützung, und Studierenden, besonders J. Schwabach, Wo. Neumaier und W. Hass, Regensburg, für experimentelle Mithilfe. Für die Überlassung von Lösungsmitteln sei auch gedankt den eingangs genannten Firmen, vor allem der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen (Herrn Prof. Dr. Reppe) und den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen (Herrn Prof. Dr. Otto Bayer).

Eintrag am 8. April 1954 [A 581]