

Dimerisation der +Weinsäure und ihre Dissoziation als schwache Base

VON V. FREI

Inhaltsübersicht

Auf polarimetrischem Wege wurden die Dimerisation der Weinsäure in Lösung und die Anlagerung des Protons an die Weinsäure untersucht. Der letztere Vorgang wurde auch indirekt spektrofotometrisch unter Benützung von Phenolphthalein studiert. Dabei wurden die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten berechnet.

Es wurde schon mehrmals beobachtet, daß das Molarrotationsvermögen der Weinsäure in Lösung bei zunehmender Konzentration schwächer wird¹⁻¹¹). Eine übersättigte Lösung ist sogar linksdrehend⁶⁾¹²). Die Drehungsdispersion der Lösung ist anomal³⁾⁷⁾⁸⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹³⁻²⁴) (durch Verdünnung

¹) M. AIGNAN, Comptes rend. **112**, 951, 1009 (1891).

²) J. B. BIOT, Mémoires de l'Acad. **15**, 208, 240 (1836); cit. H. GROSSMANN u. M. WRESCHNER, J. prakt. Chem. (2) **96**, 131 (1917).

³) T. M. LOWRY u. J. O. CUTTER, J. chem. Soc. London **121**, 532 (1922); **125**, 1475 (1924).

⁴) E. DARMOIS, Ann. Physik (10) **10**, 70 (1928); zit. Chem. Abstr. **23**, 1554 (1929).

⁵) H. GROSSMANN u. L. WIENEKE, Z. physik. Chem. **54**, 385 (1906).

⁶) N. LEPESCHKIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 1180 (1889).

⁷) L. LONGSCHAMBON, Comptes rend. **178**, 951 (1924); **182**, 474 (1925); **183**, 959 (1926).

⁸) Y. TSUDZUKI, J. chem. Soc. Japan **64**, 282 (1943).

⁹) F. VLÉS u. E. VELLINGER, Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 841 (1925).

¹⁰) G. V. WENDELL, Ann. Physik NF **66**, 1149; zit. Chem. Zbl. 1899 I, 402.

¹¹) CHR. WINTHER, Z. physik. Chem. **41**, 184, 201 (1902); **45**, 365 (1903).

¹²) H. DUFET, Bull. Soc. franc. Minéral. **27**, 156 (1904); zit. Chem. Zbl. 1905 I, 554.

¹³) W. T. ASTBURY, Proc. Roy. Soc. London **102** A, 506 (1923); zit. Chem. Abstr. **17**, 1740 (1923).

¹⁴) W. T. ASTBURY, Nature **114**, 122 (1924).

¹⁵) J. B. BIOT, Mémoires de l'Acad. **15**, 93, 240 (1836); **16**, 229 (1838); zit. BEILSTEINS Handb. der org. Chem., Berlin, Springer 1921, Bd. III, S. 485.

¹⁶) G. BRUHAT, Trans. Faraday Soc. **10**, 42 (1914); **26**, 400 (1930).

¹⁷) G. BRUHAT u. R. LEGRIS, Ann. Physik (10) **13**, 6 (1930).

¹⁸) G. BRUHAT u. R. LEGRIS, Comptes rend. **189**, 904 (1929).

¹⁹⁻²⁴) s. S. 134.

normalisiert sie sich noch und noch²²⁾²³⁾, und daraus erhellt, daß sie aus der Rotation zumindest zwei Stoffen mit entgegengesetztem Vorzeichen zusammengesetzt ist. Man hat auch bereits die Ansicht vertreten, daß in der Lösung ein Dimer bzw. allgemein ein Polymer der Weinsäure in einem bestimmten Ausmaß entsteht¹⁾³⁾¹⁹⁾²¹⁾, der eine dem festen Zustande analoge Struktur und Drehung aufweist³⁾⁷⁾¹³⁾¹⁴⁾²⁴⁻²⁷⁾. Die Weinsäure in festem Zustande hat nämlich zwei Moleküle in der Elementarzelle¹³⁾¹⁸⁻²¹⁾ und dreht nach links²⁾⁷⁾¹²⁾³²⁾³³⁾. Zur Polymerisation kommt es auch in der Schmelzmasse¹⁶⁾.

In nichtwässrigen, weniger polaren Lösungsmitteln ist die Assoziation stärker. Das Drehungsvermögen vom Lösungen der +Weinsäure wurde in der Alkanolreihe, in Äthern, Ketonen, Kohlenwasserstoffen und ihren Chlorderivaten untersucht²⁾⁸⁾¹¹⁾¹⁵⁾²³⁾²⁵⁾³⁴⁻³⁶⁾. Das Molarrotationsvermögen ist geringer als in wässrigen Lösungen, mit zunehmender Konzentration sinkt es schneller, so daß es größtenteils negativ ist. In einem ganz unpolaren Lösungsmittel wurde durch Extrapolation auf die nullte dielektrische Konstante eine Kurve der Drehungsdispersion der Weinsäure gewonnen³⁵⁾, die sich zur Gänze in negativen Werten bewegt und normal-einfach ist.

Mit der Wärmezunahme wächst das Drehungsvermögen sowohl in den Lösungen als auch in der Schmelzmasse, da es dabei zum Zerfall der Assoziate kommt⁵⁾⁶⁾⁸⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹⁶⁾²⁵⁾. Bei Veränderung der Konzentration der Lösungen stellt sich das Gleichgewicht praktisch sofort her, eine Mutarotation wurde nicht beobachtet³⁷⁾³⁸⁾.

¹⁹⁾ G. BRUHAT u. M. PANTHENIER, *J. Physique Radium* **8**, 153 (1927); zit. Chem. Abstr. **22**, 224 (1928).

²⁰⁾ R. DESCAMPS, *Comptes rend.* **184**, 1543 (1927); **185**, 118 (1927).

²¹⁾ H. GROSSMANN u. M. WRÉSCHNER, *J. prakt. Chem.* (2) **96**, 131 (1917).

²²⁾ T. M. LOWRY u. P. C. AUSTIN, *Comptes rend.* **178**, 1902 (1924).

²³⁾ R. DE MALLEMANN, *Comptes rend.* **171**, 950 (1920).

²⁴⁾ E. VELLINGER, *Comptes rend.* **183**, 741 (1926); **184**, 1010 [1927].

²⁵⁾ M. K. HARGREAVES u. P. J. RICHARDSON, *J. chem. Soc. London* **1957**, 2260.

²⁶⁾ M. LÉVY, *Comptes rend.* **229**, 419 (1949).

²⁷⁾ M. LÉVY, *J. Physique Radium* **11**, 80 (1950); zit. Chem. Abstr. **44**, 7111f. (1950).

²⁸⁾ K. BECKER u. W. JANCKE, *Z. physik. Chem.* **99**, 264 (1921).

²⁹⁾ W. H. BRAGG, *J. chem. Soc. London* **121**, 2784 (1923).

³⁰⁾ A. REIS u. W. SCHNEIDER, *Z. Kristallogr.* **69**, 62 (1929).

³¹⁾ C. A. BEEVERS u. F. STERN, *Nature* **162**, 854 (1948).

³²⁾ J. B. BIOT, *Ann. Chim. Physique* (3) **28**, 351 (1825).

³³⁾ W. VOIGT u. K. HONDA, *Physik. Z.* **9**, 585; zit. Chem. Zbl. 1908 II, 1330.

³⁴⁾ H. LANDOLT, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **13**, 2330 (1880).

³⁵⁾ P. SZARVAS u. G. NÉMETH, *Magyar Kém. Folyoirat* **56**, 43 (1950); zit. Chem. Abstr. **45**, 5002c (1951).

³⁶⁾ R. PRIBRAM, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **22**, 6 (1889).

³⁷⁾ G. BRUHAT, *Ann. Chim. Physique* (9) **3**, 124 (1915).

³⁸⁾ P. YVON, *J. Pharm. et Chim.* (7) **1**, 233; zit. Chem. Zbl. 1910 I, 1544.

Ein intensives Absinken des Molarrotationsvermögens der Weinsäure in Lösung erscheint auch, wenn starke Mineralsäuren hinzugefügt werden⁴⁾⁹⁾¹⁵⁾²¹⁾³⁴⁾³⁹⁾, was durch die acidobasische Reaktion hervorgerufen werden kann.

Die beschriebenen Veränderungen des Drehungsvermögens der Weinsäure sowie die durch ihre Dissoziation in Hydrotartrat- und Tartrationen hervorgerufenen Veränderungen bewirken, daß die Ermittlung des Molarrotationsvermögens des Monomers nicht ganz einfach ist und die angegebenen Werte bisher zum Teile schwanken: $\alpha_{\text{H}_4\text{T}} = 20^\circ$ (zit. ⁹⁾⁴⁰⁾), $21,3^\circ$ (zit. ⁴¹⁾), $22,3^\circ$ (zit. ⁴²⁾).

Ziel unserer Arbeit war die Feststellung, ob der Verlauf des Drehungsvermögens der Weinsäurelösung mit der „Änderung ihrer Konzentration“ dem Dimerisationsvorgang entspricht und ob es durch die Einwirkung von Mineralsäuren zur Anlagerung des Protons kommt.

Tabelle 1

Molardrehungsvermögen α_{M} der Lösungen von Weinsäure (H_4T) in 0,1 M Salzsäure, Konzentration des Monomers $[\text{H}_4\text{T}]$, Unbeständigkeitskonstante des Dimerisationsprozesses $K_{\text{H}_4\text{T}_2}$ und Molardrehungsvermögen des Dimers $\alpha_{\text{H}_4\text{T}_2}$.

$c_{\text{H}_4\text{T}}$	α_{M}	$[\text{H}_4\text{T}]$	$K_{\text{H}_4\text{T}_2}$	$\alpha_{\text{H}_4\text{T}_2}$
5	10,6	2,86	7,66	-11,95
4	11,6	2,425	7,48	-11,95
3	13,1	1,975	7,62	-11,9
2,5	14,2	1,475	8,08	-12,2
2	15,0	1,45	7,64	-12,0
1,5	16,3	1,155	7,74	-12,45
1,25	16,7	0,976	6,96	-11,45
1	17,6	0,815	7,18	-12,2
0,75	18,8	0,641	7,54	-11,75
0,625	19,1	0,542	7,10	-12,55
0,5	19,9	0,447	7,54	-12,45
0,312	21,05	0,291	8,08	-11,45
0,25	21,4	0,236	7,98	-11,4
0,155	22,0			

Mittelwert: $7,6 \pm 0,25$ $-12,0 \pm 0,3^\circ$

³⁹⁾ L. YANG u. P. F. HU, J. Chinese Chem. Soc. **10**, 184 (1943); zit. Chem. Abstr. **38**, 3186 (1944).

⁴⁰⁾ H. T. S. BRITTON u. P. JACKSON, J. chem. Soc. London **1934**, 998.

⁴¹⁾ G. W. CLOUGH, J. chem. Soc. London **127**, 2808 (1925).

⁴²⁾ P. WALDEN, Mh. Chem. **53/4** 14 (1929).

Experimenteller Teil und Ergebnisse

Die Messungen erfolgten mittels Polarimeters mit Natriumlampe der Firma Frič und mittels Spektrophotometers der Firma Rukov bei einer Temperatur von $20 \pm 0,5^\circ$. Verwendet wurden p. a. Chemikalien der Firma Lachema.

Tabelle 2

Molardrehungsvermögen α_M von 0,1 M Weinsäurelösung bei zunehmender Konzentration der Salzsäure c_{HCl} , Konzentration des unverbundenen Weinsäure $[\text{H}_4\text{T}]$, Dissoziationskonstante des Kations H_3T^+ als Säure $\text{K}_{\text{H}_3\text{T}^+}$ und sein Molardrehungsvermögen $\alpha_{\text{H}_3\text{T}^+}$

c_{HCl}	α_M	$[\text{H}_4\text{T}]$	$\text{K}_{\text{H}_3\text{T}^+}$	$\alpha_{\text{H}_3\text{T}^+}$
10	7,2	0,0580	13,8	-14,6
8	9,2	0,0632	13,75	-14,45
6	11,6	0,0700	14,0	-15,0
5	13,0	0,0734	13,8	-14,7
4	14,55	0,0784	14,5	-16,1
3	16,3	0,0826	14,25	-15,5
2,5	17,25	0,0842	13,3	-13,35
2	18,25	0,0872	13,65	-13,95
1,5	19,32	0,0898	13,2	-13,05
1,25	19,88	0,0911	12,8	-12,15
1	20,46	0,0928	12,9	-12,35
0,75	21,06	0,0952	14,9	-17,1
0,625	21,37	0,09575	14,1	-15,05
0,5	21,685	0,0963	13,0	-12,85
0,311	22,17	0,0977	13,2	-12,6
0,25	22,33	0,0980	12,25	-10,5
0,156	22,58			

Mittelwert: $13,6 \pm 0,55$ $-14 \pm 1^\circ$

Tabelle 3

Extinktionskoeffizient ε/cm einer 10^{-3} M Phenolphthaleinlösung ($\lambda = 490 \text{ m}\mu$) bei zunehmender Konzentration der Salzsäure c_{HCl} . Die verminderte Extinktion $\bar{\varepsilon}/\text{cm}$ in Gegenwart von 1 M Weinsäure (H_4T) entspricht der geringeren Konzentration der Salzsäure \bar{c}_{HCl} . $\text{K}_{\text{H}_3\text{T}^+}$ ist die Dissoziationskonstante des Adduktes H_3T^+ als Säure

c_{HCl}	ε/cm	$\bar{\varepsilon}/\text{cm}$	\bar{c}_{HCl}	$\text{K}_{\text{H}_3\text{T}^+}$
10	0,394	0,290	9,6	14,4
9	0,186	0,141	8,6	12,9
8	0,089	0,062	7,65	14,2
7	0,032	0,024	6,65	12,4
6	0,016	0,013	5,7	13,3
5	0,010	0,009	4,75	14,2
4	0,007			

Mittelwert: $13,6 \pm 0,7$

Polarimetrisch wurden untersucht: 0,1 M Lösung von Salzsäure bei zunehmender Konzentration der Weinsäure (Tab. 1) und 0,1 M Lösung von Weinsäure mit steigender Konzentration der Salzsäure (Tab. 2). Mittels Spektrophotometrie wurde eine Lösung von 1 M Weinsäure und 10^{-3} Phenolphthalein bei wachsender Konzentration der Salzsäure studiert (Tab. 3).

Die Auswertung geschah in der schon in einigen früheren Arbeiten⁴⁴⁻⁴⁶ usw.) angewendeten Art und Weise⁴³). Es zeigte sich, daß sich das polarimetrische Verhalten der Weinsäurelösungen bei zunehmender Konzentration nur durch den Dimerisierungsverlauf beschreiben läßt. Für die Berechnung stehen in diesem Falle folgende Gleichungen ($H_4T = C_4H_6O_6$) zur Verfügung:

$$\begin{aligned}\alpha_M \cdot c_T &= \alpha_{H_4T} \cdot [H_4T] + \alpha_{H_8T_2} \cdot [H_8T_2] \\ c_T &= [H_4T] + 2[H_8T_2] \\ K_{H_8T_2} &= [H_4T]^2/[H_8T_2].\end{aligned}$$

α_M ist das auf die analytische Konzentration c_T bezogene Molarrotationsvermögen der Lösung, α_{H_4T} und $\alpha_{H_8T_2}$ sind Molarrotationsvermögen des Monomers und des Dimers der Weinsäure. Als Wert für α_{H_4T} wurde durch Extrapolation der Messungen in Tab. 1 und 2 übereinstimmend $+23^\circ$ gefunden. Die vorhandene Salzsäure schützt die Weinsäure vor der sauren Dissoziation auch bei den verdünnten Lösungen in ausreichendem Maße (wie aus den Werten der entsprechenden Dissoziationskonstanten hervorgeht⁴⁵).

Bei der Durchführung der Berechnung muß immer von den Resultaten zweier Messungen (sechs Gleichungen) ausgegangen werden. Unbekannt sind: $[H_4T]$, $[H_8T_2]$, $[H_8T_2]$, $\alpha_{H_8T_2}$, $K_{H_8T_2}$. Durch die Berechnung erhält man für die Größe $[H_4T]$ die Gleichung dritten Grades:

$$\begin{aligned}[H_4T]^3(B/A + B^2/A^2) + [H_4T]^2(c_T - C/A - c_T \cdot B^2/A^2 - 2BC/A) \\ + [H_4T](2c_T \cdot BC/A + C^2/A^2) - c_T \cdot C^2/A^2 = 0, \text{ in der} \\ c_T(\alpha_{H_4T} - \alpha_M) = A, \quad \bar{c}_T(\alpha_M - \alpha_{H_4T}) = B, \quad c_T \bar{c}_T(\bar{\alpha}_M - \alpha_M) = C.\end{aligned}$$

Durch Substitution der gewonnenen Werte für $[H_4T]$ werden auf elementarem Wege die übrigen unbekanntenen Größen ermittelt. Die für $[H_4T]$, $K_{H_8T_2}$ und $\alpha_{H_8T_2}$ gefundenen Werte sind in Tab. 1 aufgeführt. Man kann sich leicht überzeugen, daß das Schwanken der gesuchten konstanten Größen in vollem Maße auf den Versuchsfehler zurückzuführen ist, der $\pm 0,02^\circ$ beträgt. Der Wert der Gleichgewichtskonstante ändert sich mit der Veränderung der Konzentration der Weinsäure sichtlich deswegen nicht merklich, weil die Gesamtionenstärke durch die konstante Konzentration der Salzsäure gegeben ist ($I = 0,1$). Der Wert dieser Konstante ist offenbar nahe dem der thermodynamischen Konstante (für $I = 0$), denn die beiden beteiligten Formen der Weinsäure treten als Nichtelektrolyten auf.

Das polarimetrische Verhalten der Weinsäurelösung bei zunehmender Konzentration der Salzsäure gibt Zeugnis davon, daß Assoziation mit einem Proton eintritt. Die Berechnung ergibt sich daher aus der Auflösung der tieferstehenden Gleichungen:

$$\begin{aligned}\alpha_M \cdot c_T &= \alpha_{H_4T} [H_4T] + \alpha_{H_5T^+} [H_5T^+] \\ c_T &= [H_4T] + [H_5T^+] \\ K_{H_5T^+} &= [H_4T][H^+]/[H_5T^+].\end{aligned}$$

⁴³) V. FREI, Z. physik. Chem. **223**, 289 (1963).

⁴⁴) V. FREI, Coll. Czech. Chem. Commun. **27**, 2450 (1962).

⁴⁵) V. FREI u. J. LOUB, Z. physik. Chem. **222**, 249 (1963).

⁴⁶) V. FREI u. J. PODLAHOVÁ, Chem.-Ztg. **87**, 47 (1963).

Die Symbole haben eine analoge Bedeutung wie in der vorhergehenden Berechnung. Auch hier muß wiederum von zwei Messungen ausgegangen werden. Unbekannte Größen sind: $[H_4T]$, $\overline{[H_4T]}$, $[H_5T^+]$, $\overline{[H_5T^+]}$, α_{H_4T} und K_{H_4T} . Für den Wert $[H_4T]$ erhält man folgende

$$\text{Gleichung: } H_4T = \frac{c_T \cdot \bar{c}_{HCl} (\bar{\alpha}_M - \alpha_M)}{(\alpha_{H_4T} - \bar{\alpha}_M) (c_{HCl} - \bar{c}_{HCl})}$$

c_{HCl} ist die analytische Konzentration der Salzsäure. Infolge des hohen Wertes ihrer Dissoziationskonstante ist c_{HCl} gleich der Konzentration der Wasserstoffionen. — Die ermittelten Werte für $[H_4T]$, $K_{H_5T^+}$ und $\alpha_{H_5T^+}$ sind in Tab. 2 enthalten.

Die Konstante $K_{H_5T^+}$ wurde also bei bedeutend veränderlicher Ionenstärke ($I = 0,156$ bis 10) untersucht; trotzdem zeigt sich in ihren Werten keine ausgeprägte systematische Veränderung, was offensichtlich durch den Charakter der Konstante bewirkt wird. Drücken wir sie in thermodynamischer Form aus ($I = 0$), so bekommen wir:

$$K_{H_5T^+}^{\circ} = [H_4T] \alpha_H / \alpha_{H_5T^+} = [H_4T][H^+] f_{H^+} / [H_5T^+] f_{H_5T^+} = K_{H_5T^+} \cdot f_{H^+} / f_{H_5T^+}.$$

Die gewonnenen Werte der Konstante unterscheiden sich hier von der thermodynamischen nur durch die Multiplikation mit dem Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten des Kations H_5T^+ und des Protons. Das Verhältnis dieser beiden Größen ändert sich mit der Ionenstärke augenscheinlich nicht wesentlich.

Ein Vergleich der Konstantenwerte K_{H_4T} und $K_{H_5T^+}$ zeigt, daß die Versuchsbedingungen für die in Tab. 1 und 2 aufgezeigten Messungen derart gewählt worden sind, daß bei der Berechnung in beiden Fällen der zweite, nicht erwogene Vorgang außer acht gelassen werden kann.

In Anbetracht dessen, daß der Prozeß der Protonanlagerung und auch der Dimerisation einen qualitativ übereinstimmenden polarimetrischen Effekt hervorgerufen hatte, war es zweckmäßig sich zu überzeugen, ob nicht vielleicht die beträchtlichen Zusätze von Salzsäure durch Veränderung des Charakters des Lösungsmittels die Dimerisation der Weinsäure auch in der untersuchten 0,1 M Lösung bewirkten. Der Verlauf der Abhängigkeit des Drehungsvermögens der Lösung von der Molarität der Salzsäure entsprach zwar dieser Auslegung nicht (die formal berechnete Dimerisationskonstante wird mit zunehmender Molarität der Salzsäure jäh kleiner), der Wert $K_{H_5T^+}$ wurde aber trotzdem spektrophotometrisch überprüft.

Studiert wurde auch die durch Zusatz von Weinsäure verursachte Veränderung der Konzentration der Wasserstoffionen in der Salzsäurelösung. pH wurde nach der Indikatorenmethode bei Verwendung von Phenolphthalein gemessen, dessen spektrophotometrisches Verhalten in sauren Lösungen von uns bereits in einer früheren Arbeit⁴⁷⁾ besprochen worden ist.

Vergleich man die Extinktion von auch Weinsäure enthaltenden Lösungen mit jener von Lösungen reiner Salzsäure und Phenolphthaleins, so findet man, welcher Teil der Konzentration von Wasserstoffionen durch die Reaktion mit der Weinsäure verbraucht wurde. Dann gilt $[H^+] = \bar{c}_{HCl}$ und $\Delta[H^+] = c_{HCl} - \bar{c}_{HCl} = [H_5T^+]$. Die auf elementarem Wege berechneten Werte der Konstante $K_{H_5T^+}$ sind in Tab. 3 zusammengestellt; aus ihnen geht die vollkommen befriedigende Übereinstimmung mit den polarimetrischen Ergebnissen hervor. Die benützte 1 M Weinsäurelösung ist schon merklich dimerisiert (zu 9%, wie aus dem Werte für $K_{H_5T_2}$ zu ersehen ist), dessen ungeachtet aber ist diese Tatsache beim spektrophotometrischen Studium nicht irgendwie störend in Erscheinung getreten (verdünnte Lösungen eigneten sich nicht, denn durch die von der Weinsäure hervorgerufene Verringerung

⁴⁷⁾ V. FREI, J. physik. Chem. **225**, 313 (1964).

zung der Extinktionsveränderung wurde der relative Fehler ihrer Festlegung größer). Es hat also den Anschein, als ob auch der Dimer eine ähnliche Fähigkeit besäße, sich mit Protonen zu verbinden.

Wie mit der Weinsäure wurden analoge Messungen auch mit der α -Milchsäure und der α -Apfelsäure durchgeführt. Die Veränderung des Drehungsvermögens mit der Zunahme der Konzentration des Stoffes und der Konzentration der Salzsäure haben gezeigt, daß es hier zu den gleichen Vorgängen kommt wie im Falle der Weinsäure, und zwar zur Dimerisation des Stoffes einerseits und zur Protonanlagerung andererseits, wobei die beiden entstehenden Derivate wiederum ein Drehungsvermögen umgekehrten Vorzeichens aufweisen als die Grundstoffe. — Schwefelsäurelösungen erwiesen sich weniger geeignet als Medium zum Studium der Protonanlagerung, da sich in ihnen die Stoffe in wesentlich geringerem Ausmaße lösen als in Salzsäurelösungen.

Prag, Institut für anorganische Chemie, Karls-Universität Prag.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1964.