

## FYZIKÁLNE VLASTNOSTI ETYLÉNGLYKOLU A JEHO DERIVÁTOV (I)

### BODY TUHNUTIA ROZTOKOV ETYLÉNGLYKOLOV

J. DYKYJ, V. KUŠKA, M. ŠEPRÁKOVÁ

Výskumný ústav acetylénovej chémie v Novákoch

Body tuhnutia roztokov etylénglykolov s vodou (mrazuvzdorných kvapalín) sú známe pomerne málo. Najlepšie sú premerané body tuhnutia zmesi monoetylénglykolu s vodou. Výsledky meraní rozličných autorov kriticky zhrnul Cragoe [1] a zostavil tabuľku, kde sú uvedené body tuhnutia s presnosťou 1 °C. Najúplnejšie informácie o bodoch tuhnutia zmesí podávajú vo svojej monografii Curme a Johnston [2], ktorí sa opierajú aj o údaje zverejnené výrobcami etylénglykolov [3]. V spomínanej monografii sú okrem bodov tuhnutia zmesi etylénglykolu s vodou uvedené i body tuhnutia zmesí voda-dietylénglykol a monoetylénglykol-dietylénglykol (len zmesí, ktoré obsahujú 0—34 % dietylénglykolu). Body tuhnutia ternárnej zmesi voda-etylénglykol-dietylénglykol boli publikované v nám nedostupnej literatúre [4].

V našom laboratóriu sme doplnili túto medzeru a namerali sme body tuhnutia rozličných zmesí, pokiaľ majú priemyselný význam.

### Experimentálna metodika a použité preparáty

Body tuhnutia sme stanovili v kryoskopke bežnej konštrukcie.

Hoci bod tuhnutia je pomerne jednoduché stanovenie opísané v rozličných príručkách, uvádzame niekoľko podrobností.

Roztoky etylénglykolov sa veľmi ľahko prechladzujú, a to tým ľahšie, čím menej vody obsahujú. Roztoky, z ktorých kryštaluje glykol, často netuhnú, ani keď sa ochladia o 10 i viac stupňov. Najlepším prostriedkom proti prechladeniu je očkovanie roztoku príslušnou tuhou fázou. Keďže lineárna kryštalizačná rýchlosť glykolov je malá, musí sa očkovať väčším počtom zárodkov. Na očkovanie sa dobre hodí oceľový drôt so zárezní (obr. 1), ktorým možno zo skúmavky s čistým tuhým glykolom ľahko vytiahnuť väčšie množstvo drobných kryštálikov.



Obr. 1. Oceľový očkovací drôt so zárezní.

Pri roztokoch, z ktorých sa ako tuhá fáza vylučuje glykol, pozorovala sa akási „kryštalizačná pamäť“. Ak sa predtým stuhnutá zmes glykolu s malým množstvom vody zahriala len 1—2 °C nad bod tuhnutia, pri opätovnom ochladzovaní sa len veľmi málo prechladila a ľahko kryštalovala. Len čo sme zmes zahriali na vyššiu teplotu, už si „nepamätala“, že

bola zmrznutá, a prechladzovala sa rovnako ako čerstvý roztok. Tento zjav pravdepodobne súvisí s mezomorfiou roztoku.

Etylénglykoly sme vyrobili z technických preparátov frakčnou destiláciou vo vákuu. Monoetylénglykol a dietylénglykol sme frakciovali tak dlho, pokiaľ sa bod topenia preparátov ďalej nezvyšoval. Táto skúška na čistotu sa ukázala ako najcitlivejšia, citlivejšia ako meranie hustoty alebo refrakcie preparátov. I keď refrakcia a hustota preparátov boli zhodné s údajmi v literatúre, bod topenia preparátov pri opakovanej rektifikácii sa oniečo zvýšil. Pre nedostatok východiskového preparátu sme nemohli trietylénglykol dôkladne vyčistiť.

#### *Body topenia čistých etylénglykolov*

Úplne bezvodé etylénglykoly sú veľmi hygroskopické a dá sa s nimi pracovať len veľmi obtiažne. Aby sme zistili body topenia bezvodých preparátov, postupovali sme tak, že sme stanovili body topenia preparátov s rozličným malým obsahom vody a na základe toho sme bod topenia bezvodého glykolu určili extrapoláciou. Obsah vody sme stanovili titráciou podľa K. Fischera [5].

Príklad stanovenia bodu topenia 100 % -ného monoetylénglykolu:

obsah vody v glykole % váh.	0,74	0,09
bod topenia °C	—14,06	—13,08

Extrapoláciou na 0 % vody sa dosiahne —12,94 °C. Výsledky merania sú v tabuľke.

glykol	stanovený bod topenia °C	porovnanie s literatúrou	
		b. t. °C	údaj
monoetylénglykol	—12,94	—13,3	[3]
		—13	[2]
dietylénglykol	—8,3	—11,1	[3]
		—8	[2]
trietylénglykol	—4,4	—7,2	[2]
		—4,25	[6]

Z tabuľky vidíme, že literatúra [3] udáva hodnoty pre nedefinované technické preparáty. Hodnoty, ktoré Curme a Johnston [2] odporúčajú ako najpravdepodobnejšie, s výnimkou trietylénglykolu sa zhodujú s našimi meraniami.

#### *Body tuhnutia binárnych zmesí*

Zmesi sme pripravili vážením jednotlivých komponentov. Jednotlivé body tuhnutia sme stanovili 2—4 krát. Výsledky uvedené v tabuľkách a na diagramoch sú priemerné hodnoty. Pri teplotách pod —40 °C sú roztoky veľmi viskózne, čo značne sťažuje presné určenie bodu tuhnutia.

##### a) Voda-etylénglykol

Výsledky merania veľmi dobre súhlasia s údajmi v literatúre [1, 2, 3]. Extrapoláciou nameraných hodnôt odhadujeme najpravdepodobnejšie zloženie eutektika na 66 % etylénglykolu, eutektická teplota je —64 až —70 °C.

váh. % etylénglykolu	bod tuhnutia °C	váh. % etylénglykolu	bod tuhnutia °C
10,0	—3,5	59,9	—53,3
19,9	—8,2	79,86	—45,4
29,9	—14,7	89,92	—30,5
39,75	—24,0	95,08	—21,5
49,9	—35,7	99,91	—13,08

## b) Voda-dietylénglykol

Pravdepodobné zloženie eutektika je 70—75 % dietylénglykolu, eutektická teplota —52 až —56 °C. Namerané hodnoty dobre súhlasia s číslami uvedenými v literatúre [2, 3].

váh. % dietylénglykolu	bod tuhnutia °C	váh. % dietylénglykolu	bod tuhnutia °C
9,15	—1,73	59,61	—40,8
9,89	—1,96	64,30	—48,7
20,01	—5,07	84,37	—38,2
24,99	—7,26	88,26	—33,7
30,20	—9,84	93,93	—20,6
39,97	—16,6	94,22	—20,4
40,50	—17,1	97,63	—14,08
50,44	—26,8	99,78	—8,55
54,41	—32,8		

## c) Voda-trietylénglykol

Pravdepodobné zloženie eutektika je 64—66 % trietylénglykolu, eutektická teplota —49 až —54 °C.

váh. % trietylénglykolu	bod tuhnutia °C	váh. % trietylénglykolu	bod tuhnutia °C
10,04	—1,48	85,09	—36,2
30,02	—7,75	89,98	—27,5
40,00	—13,55	94,85	—17,6
50,11	—23,6	99,96	—4,45
75,12	—45,5	100,00	—4,37

## d) Etylénglykol-dietylénglykol

Prvá časť krivky (60—100 % etylénglykolu) pomerne dobre súhlasí s údajmi v [3]. Avšak naše body tuhnutia roztokov, ktoré obsahujú 0—40 % etylénglykolu, sú o 1—2 °C vyššie než body tuhnutia uvedené v spomínanej literatúre. Nesúhlas možno vysvetliť pravdepodobne tým, že citované hodnoty sa vzťahujú na technický dietylénglykol o b. t. —11 °C (namiesto —8,3 °C).

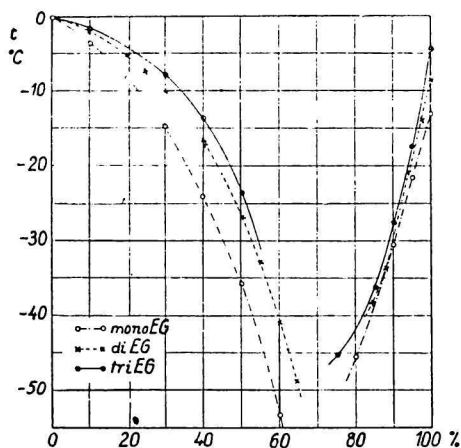
váh. % etylénglykolu	bod tuhnutia °C	váh. % etylénglykolu	bod tuhnutia °C
0	-8,3	60,0	-34,1
10,7	-16,2	70,0	-27,8
20,0	-23,4	80,0	-21,1
30,0	-30,3	90,0	-16,4
40,0	-36,4	100,0	-12,9

## e) Dietylénglykol-trietylénglykol

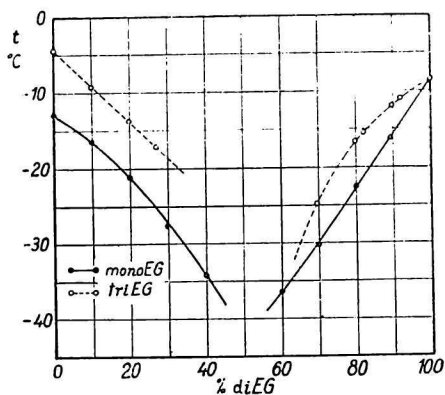
Eutektikum o pravdepodobnom zložení 61—65 % dietylénglykolu sa topí pri teplote —30 až —33 °C.

váh. % dietylénglykolu	bod tuhnutia °C	váh. % dietylénglykolu	bod tuhnutia °C
0	-4,37	79,79	-16,6
9,75	-9,20	82,00	-15,5
19,93	-13,71	89,79	-11,9
27,00	-17,1	92,00	-11,0
69,55	-24,75	100,00	-8,3

Pre praktickú potrebu uvádzame interpolované hodnoty bodov tuhnutia binárnych zmesí (tab. 1, 2).



Obr. 2. Body tuhnutia binárnych zmesí etylénglykolov s vodou. Na osi x váh. % príslušného glykolu.



Obr. 3. Body tuhnutia binárnych zmesí monoetylénglykol-dietylénglykol a dietylénglykol-trietylénglykol.

Tab. 1. Body tuhnutia zmesí glykolov s vodou\*

obsah glykolu v zmesi váh. %	bod tuhnutia °C			obsah glykolu v zmesi váh. %	bod tuhnutia °C		
	etylén-glykol	dietylén-glykol	trietylén-glykol		etylén-glykol	dietylén-glykol	trietylén-glykol
0	0	0	0	52	-38,5	-29,3	(-26,5)
	-0,5	-0,3	-0,2	54	-41,5	-32,3	(-29,5)
4	-1,1	-0,6	-0,5	56	-45	-35,4	(-32,5)
6	-1,8	-0,9	-0,8	58	-49	-38,4	(-30)
8	-2,6	-1,4	-1,2	60	-53	-41,4	(-40)
10	-3,5	-1,9	-1,6	62	(-58,5)	-44,9	—
12	-4,4	-2,4	-2,0	64	(-64)	-48,3	—
14	-5,3	-3,0	-2,4	66	—	(-51,5)	—
16	-6,3	-3,6	-2,9	68	—	(-55)	—
18	-7,3	-4,3	-3,4	70	—	(-58)	(-48)
20	-8,3	-5,1	-4,0	72	—	(-62)	(-47)
22	-9,4	-5,9	-4,6	74	—	—	-46
24	-10,6	-6,8	-5,2	76	(-52)	—	-45
26	-11,9	-7,7	-6,0	78	(-49)	—	-43,5
28	-13,3	-8,8	-6,8	80	-45,5	(-43)	-42
30	-14,8	-9,9	-7,7	82	-42,5	(-41)	-40,0
32	-16,4	-11,1	-8,8	84	-39,5	-39	-37,4
34	-18,2	-12,4	-9,9	86	-36,5	-37	-34,5
36	-20,1	-13,9	-11,0	88	-33,4	-34	-31,2
38	-22,1	-15,4	-12,3	90	-30,1	-30	-27,5
40	-24,2	-16,9	-13,7	92	-26,7	-25,5	-23,5
42	-26,4	-18,6	-15,1	94	-23,3	-21,3	-19,1
44	-28,6	-20,4	-16,9	96	-19,9	-17,0	-14,5
46	-30,9	-22,3	-18,6	98	-16,4	-12,7	-9,0
48	-33,4	-24,3	-20,9	100	-12,9	-8,3	-4,4
50	-35,9	-26,6	-23,6				

\* Hodnoty uvedené v zátvorkách boli získané extrapoláciou príslušných kriviek bodov tuhnutia (obr. 2, 3).

Z tab. 1 a 2 vidieť, že najúčinnější je monoetylénglykol, čo súvisí s nižšou molekulovou váhou.

#### Body tuhnutia ternárnych zmesí

##### a) Voda-etylénglykol-dietylénglykol

Body tuhnutia ternárnych zmesí neboli stanovené v celom rozsahu od 0 do 100 % každej zložky. Obmedzili sme sa na stanovenie bodov tuhnutia zmesí, ktoré obsahovali 60 % glykolov. Vo všetkých týchto zmesiach sa pri tuhnutí vylučoval ľad. Výsledky meraní sú v tab. 3 a 4.

Tab. 2. Body tuhnutia zmesi dietylén glykolu s monoetylén glykolom a trietylén glykolom

obsah dietylén glykolu v zmesi váh. %	bod tuhnutia °C		obsah dietylén glykolu v zmesi váh. %	bod tuhnutia °C	
	monoetylén glykol	dietylén glykol		monoetylén glykol	dietylén glykol
0	-12,9	-4,4	55	(-39)	(-28)
	-14,5	-6,8	60	-36,4	-
10	-16,5	-9,3	65	-33,4	-
15	-18,8	-11,6	70	-30,2	-24,2
20	-21,3	-13,9	75	-26,8	-19,8
25	-24,1	-16,1	80	-23,3	-16,4
30	-27,2	(-18,3)	85	-19,5	-13,9
35	-30,6	(-20,3)	90	-15,7	-11,8
40	-34,1	(-22)	95	-12,0	-10,0
45	(-38)	(-24)	100	-8,3	-8,3
50	-	(-26)			

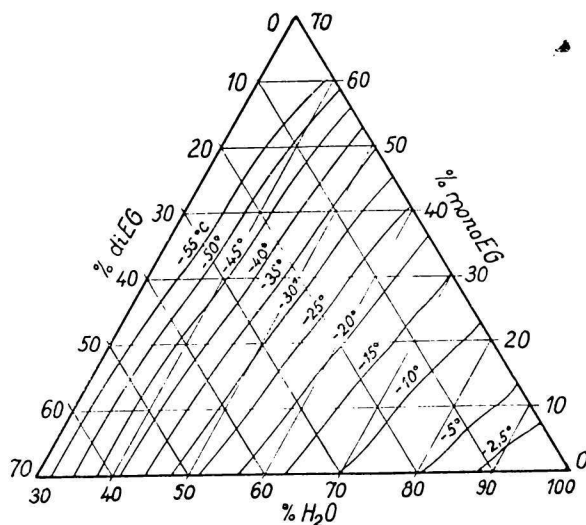
Tabuľka 3

zloženie zmesi vo váh. %			bod tuhnutia °C	zloženie zmesi vo váh. %			bod tuhnutia °C
H <sub>2</sub> O	monoEG	diEG		H <sub>2</sub> O	monoEG	diEG	
75,0	22,5	2,5	-11,2	90,0	6,0	4,0	-3,0
60,0	36,0	4,0	-23,4	80,2	11,9	7,9	-7,0
50,0	45,0	5,0	-35,2	70,0	18,0	12,0	-12,5
45,0	49,5	5,5	-42,6	60,0	24,0	16,0	-21,3
40,0	54,0	6,0	-51,1	50,0	30,0	20,0	-32,2
				40,0	36,0	24,0	-47,3
89,6	8,3	2,1	-3,5	89,5	4,2	6,3	-2,8
80,0	16,0	4,0	-7,7	79,8	8,1	12,0	-6,5
70,5	23,6	5,9	-13,4	71,4	11,4	17,2	-11,8
57,1	34,3	8,6	-25,5	60,1	15,9	24,0	-19,6
50,0	40,0	10,0	-33,8	51,0	19,6	29,4	-29,8
40,0	48,0	12,0	-48,3	40,0	24,0	36,0	-44,4

Tabuľka 4

zloženie zmesi vo váh. %			bod tuhnutia °C
H <sub>2</sub> O	monoEG	diEG	
89,9	1,9	8,2	-2,4
79,8	3,7	16,5	-5,9
65,0	6,4	28,6	-11,0
59,9	7,4	32,7	-18,3
50,4	9,1	40,5	-28,4
40,0	11,0	49,0	-42,1

Na obr. 4 sú výsledky meraní znázornené graficky. Z diagramu vidíme, že náhrada monoetylénglykolu rovnakým váhovým množstvom dietylénglykolu zvyšuje vždy bod tuhnutia zmesi. Preto soľanky obsahujúce dietylénglykol sú menej výhodné ako soľanky zložené len z monoetylénglykolu a vody.



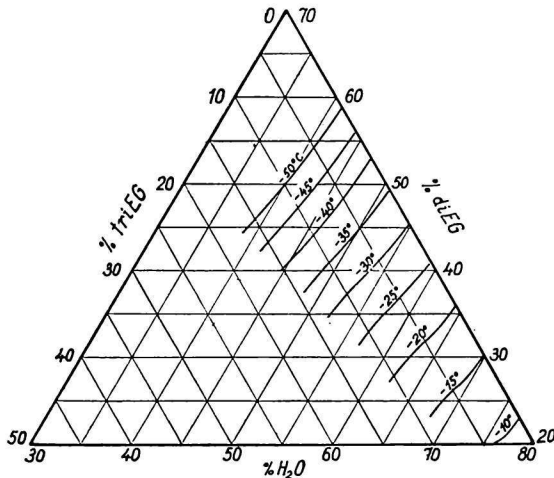
Obr. 4. Body tuhnutia zmesí voda-etylénglykol-dietylénglykol.

#### b) Voda-etylénglykol-trietylénglykol

Pri stanovení bodov tuhnutia ternárnej zmesi voda-etylénglykol-trietylénglykol zaujímal nás vplyv prídavku malého množstva trietylénglykolu do zmesi etylénglykolu s vodou na bod tuhnutia. Preto sme sa obmedzili na meranie bodov tuhnutia roztokov, ktoré obsahovali maximálne 25 % trietylénglykolu, počítané na zmes glykolov ako 100 %.

zloženie zmesi vo váh. %			bod tuhnutia °C	zloženie zmesi vo váh. %			bod tuhnutia °C
H <sub>2</sub> O	monoEG	triEG		H <sub>2</sub> O	monoEG	triEG	
75,0	22,5	2,5	—11,2	75,0	20,0	5,0	—10,6
60,0	36,0	4,0	—23,4	60,0	32,0	8,0	—22,4
50,0	45,0	5,0	—35,2	50,0	40,0	10,0	—33,6
45,0	49,5	5,5	—42,6	45,0	44,0	11,0	—40,9
40,0	54,0	6,0	—51,1	40,0	48,0	12,0	—49,1
75,0	21,25	3,75	—10,8	75,0	18,75	6,25	—10,3
60,0	34,0	6,0	—22,8	60,0	30,0	10,0	—22,0
50,0	42,5	7,5	—34,4	50,0	37,5	12,5	—33,0
45,0	46,75	8,25	—41,8	45,0	41,25	13,75	—40,1
40,0	51,0	9,0	—50,2	40,0	45,0	15,0	—48,4

Ako sa dalo očakávať, trietylén glykol znižuje bod tuhnutia zmesi ešte menej ako dietylén glykol.



Obr. 5. Body tuhnutia zmesi voda-monoetylén glykol-trietylén glykol.

### Výpočet tepiel topenia

Závislosť bodu tuhnutia od koncentrácie ideálnych roztokov udáva Schröderova rovnica



$$\log N_A = \frac{\Delta H}{4,575} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right),$$

kde  $N_A$  = molárny zlomok rozpustenej látky,  
 $\Delta H$  = teplo topenia rozpúšťadla (cal/mól),  
 $T_0$  = bod topenia rozpúšťadla ( $^{\circ}\text{K}$ ),  
 $T$  = bod tuhnutia roztoku ( $^{\circ}\text{K}$ ).

Ak poznáme zloženie a bod tuhnutia roztoku, ako aj bod topenia čistého rozpúšťadla, môžeme z rovnice vypočítať teplo topenia rozpúšťadla. Rovnicu možno použiť len pre ideálne roztoky, t. j. pre roztoky, pre ktoré funkcia

$$\log N_A = f \left( \frac{1}{T} \right)$$

má lineárny priebeh a priamka pre  $N_A = 1$  smeruje k bodu topenia čistého rozpúšťadla.

Zo študovaných zmesí len niektoré roztoky vyhovovali tejto podmienke. Ako ideálne roztoky sa chovali približne:

- roztok vody v dietylénglykole (do 6 %  $\text{H}_2\text{O}$ ),
- roztok trietylénglykolu v dietylénglykole (do 12 % trietylénglykolu),
- roztok monoetylénglykolu v dietylénglykole (do 30 % monoetylénglykolu),
- roztok vody v trietylénglykole (asi do 6 %  $\text{H}_2\text{O}$ ),
- roztok dietylénglykolu v trietylénglykole (asi do 20 % dietylénglykolu).

Na základe toho sme vypočítali teplo topenia dietylénglykolu (roztoky a, b, c) a trietylénglykolu (roztoky d, e). Roztoky študovaných látok v monoetylénglykole nevyhovovali uvedeným podmienkam, preto namerané hodnoty nebolo možné použiť pre výpočet tepla topenia monoetylénglykolu.

glykol	teplo topenia	
	kcal/mól	cal/g
dietylénglykol	$3,22 \pm 0,06$	$30,3 \pm 0,6$
trietylénglykol	$4,34 \pm 0,09$	$28,9 \pm 0,6$
monoetylénglykol*	2,77	44,7

\* Podľa Parks a Kelleyho [7].

### Súhrn

- Boli namerané body tuhnutia binárnych zmesí:
  - etylénglykol-voda v rozsahu 0–60 % a 80–100 % glykolu,
  - dietylénglykol-voda v rozsahu 0–65 % a 88–100 % glykolu,
  - trietylénglykol-voda v rozsahu 0–50 % a 75–100 % glykolu,
  - etylénglykol-dietylénglykol v rozsahu 0–40 % a 60–100 % etylénglykolu,
  - dietylénglykol-trietylénglykol v rozsahu 0–30 % a 70–100 % etylénglykolu.



Na základe meraní boli zostavené nové, presnejšie a úplnejšie tabuľky bodov tuhnutia binárnych zmesí.

2. Boli namerané body tuhnutia ternárnych zmesí voda-etylénglykol-dietylénglykol a voda-etylénglykol-trietylénglykol v technologicky zaujímavom rozsahu. Z meraní vyplýva, že náhrada etylénglykolu rovnakým váhovým množstvom dietylénglykolu alebo trietylénglykolu vždy zvyšuje bod tuhnutia roztokov.

3. Zo zníženia bodu tuhnutia roztokov, ktoré sa chovali ako ideálne, vypočítalo sa teplo topenia dietylénglykolu a trietylénglykolu.

## ТОЧКИ ЗАСТЫВАНИЯ РАСТВОРОВ ЭТИЛЕНГЛИКОЛОВ

Я. ДИКИЙ, В. КУШКА, М. ШЕПРАКОВА

Исследовательский институт ацетиленовой химии в Новаках

### Выводы

1. Были определены точки застывания бинарных смесей:
  - а) этиленгликоль—вода в границах 0—60 % и 80 и 100 % гликоля,
  - б) диэтиленгликоль—вода в границах 0—65 % и 88 и 100 % гликоля,
  - в) триэтиленгликоль—вода в границах 0—50 % и 75 и 100 % дигликоля,
  - г) этиленгликоль—диэтиленгликоль в границах 0—40 % и 60 и 100 % этиленгликоля;
  - д) диэтиленгликоль—триэтиленгликоль в границах 0—30 % и 70 и 100 % диэтиленгликоля.

На основании определений были составлены новые более точные таблицы точек застывания бинарных смесей.

2. Были определены точки застывания тернарных смесей вода—этиленгликоль—диэтиленгликоль и вода—этиленгликоль—триэтиленгликоль в технологически важных границах. Из определений следует, что замещение этиленгликоля равноценным весовым количеством диэтиленгликоля или триэтиленгликоля увеличивает всегда точку застывания растворов.

3. На основании понижения точки застывания растворов, которые вели себя как идеальные, были высчитаны температуры плавления диэтиленгликоля и три-

Поступило в редакцию 22. VIII. 1955 г.

## PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DES ÄTHYLENGLYKOLS UND SEINER DERIVATEN (I) ERSTARRUNGSPUNKTE VON LÖSUNGEN VON ÄTHYLENGLYKOLEN

J. DYKYJ, V. KUŠKA, M. ŠEPRÁKOVÁ

Forschungsinstitut für Azetylenchemie in Nováky

### Zusammenfassung

1. Es wurden die Erstarrungspunkte folgender binärer Mischungen bestimmt:
  - a) Äthylenglykol-Wasser im Bereich 0 bis 60 % und 80 bis 100 % Glykol,
  - b) Diäthylenglykol-Wasser im Bereich 0 bis 65 % und 88 bis 100 % Diäthylenglykol,

c) Triäthylenglykol-Wasser im Bereich 0 bis 50 % und 75 bis 100 % Triäthylenglykol,  
d) Äthylenglykol-Diäthylenglykol im Bereich 0 bis 40 % und 60 bis 100 % Äthylenglykol,

e) Diäthylenglykol-Triäthylenglykol im Bereich 0 bis 30 % und 70 bis 100 % Diäthylenglykol.

Auf der Grundlage dieser Messung wurden neue, genauere und vollkommenerere Tabellen der Erstarrungspunkte binärer Mischungen zusammengestellt.

2. Es wurden die Erstarrungspunkte ternärer Mischungen Wasser-Äthylenglykol-Diäthylenglykol und Wasser-Äthylenglykol-Triäthylenglykol im technisch interessanten Bereich gemessen. Aus diesen Messungen geht hervor, dass durch einen Ersatz des Äthylenglykols durch die gleiche Gewichtsmenge Diäthylenglykol oder Triäthylenglykol stets der Erstarrungspunkt der Lösungen erhöht wird.

3. Aus der Erstarrungspunktniedrigung jener Lösungen, die sich als ideal verhielten, wurde die Schmelzwärme von Diäthylenglykol und Triäthylenglykol berechnet.

In die Redaktion eingelangt den 22. VIII. 1955

#### LITERATÚRA

1. Cragoe C. S., *Properties of Ethylene Glycol and its Aqueous Solutions*, Washington 1943. 2. Curme G. O., Johnston F., *Glycols*, New York 1953, 39, 155, 170. 3. *Glycols*, Informačná brožúra vydaná Carbide and Carbon Corporation. 4. Jordan Ch. B., Hatch V. O., *Anal. Chem.* 22, 177 (1950). 5. Tombaugh R. M., Choguill H. S., *Trans. Kansas Acad. Sci.* 54, 411 (1951); cit. podľa *Chem. Abstr.* 46, 3844a (1952). 6. BIOS, Final Report, No. 776. 7. Parks G. S., Kelley K. K., *J. am. chem. Soc.* 47, 2089 (1925).

Došlo do redakcie 22. VIII. 1955