

# POLAROCOULOMBMETRIE

## EINE NEUE METHODE DER KONZENTRATIONSBESTIMMUNG

Prof. J. PROSZT und L. POÓS

Anorg. Chem. Institut der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 20. Oktober 1956)

Die von J. HEYROVSKÝ begründete, heute mit Recht als klassisch bezeichnete polarographische Methode besteht bekanntlich in der Registrierung von Diffusionsströmen in Abhängigkeit der Potentialänderung an der Quecksilber-Tropfelektrode. Die hierzu nötige Apparatur ist nicht besonders kompliziert und wurde technisch bereits vom Schöpfer dieser ausgezeichneten und weltverbreiteten Methodik vollkommen durchgebildet. Die Einrichtung besteht, wie bekannt, im wesentlichen aus einer fein gearbeiteten Potentiometertrommel nebst Photowalze und einem Spiegelgalvanometer mit Beleuchtung und Präzisionsshunts.

Potentiometertrommel und Photowalze werden unter Dazwischenschaltung von geeigneter Umsetzung gemeinsam von einem kleinen Elektromotor angetrieben. — Die erhaltenen Polarogramme lassen sich sowohl qualitativ als auch quantitativ leicht auswerten. Für vollständige Analysen und für die mannigfaltigsten wissenschaftlichen Zwecke, so z. B. für Verfolgung von Elektrodenvorgängen usw. ist die komplette Einrichtung selbstredend unentbehrlich, aber wenn man die qualitative Zusammensetzung der zu untersuchenden Lösung kennt, oder wenn man in derselben nur gewisse Ionen bzw. polarographisch aktive Komponenten quantitativ bestimmen will, so braucht man nur ein einfaches, mit der Hand einstellbares Potentiometer und das Galvanometer samt Shunts. Man verzichtet also auf den Antrieb mit Photowalze und die gesuchten Konzentrationen können eigentlich direkt vom Galvanometer abgelesen werden. Eine wichtige Bedingung hierbei ist natürlich, daß die Stromstärke konstant bleibt, was abgesehen von den durch das Tropfen der Quecksilberelektrode verursachten, meistens geringen und regelmäßigen Schwankungen recht gut erfüllt ist.

In dieser Arbeit soll nun gezeigt werden, daß man in den zuletzt geschilderten Fällen, also bei Aufgaben der *praktischen Polarographie* selbst auf das Spiegelgalvanometer samt Shunts verzichten kann, wenn man über ein geeignetes Mikrocoulombmeter verfügt und die während einer Zeitspanne durchgeflossene Strommenge mißt. Das Coulombmeter soll natürlich ein *Ableseinstrument* und nicht etwa ein gravimetrisches oder Titrationscoulombmeter sein, und die

Abgrenzung der Zeitspanne, d. h. die Ein- und Ausschaltung des Mikrocoulobmeters soll auch zweckmäßig automatisch geschehen.

Die ganze Meßanordnung mit Schaltung ist auf Abb. 1 zu sehen. Diese besteht aus drei Teilen, u. zw. aus der polarographischen Zelle (Z) mit der Tropfelektrode, einem geeichten Potentiometer (P) und dem Mikrocoulobmeter (C).

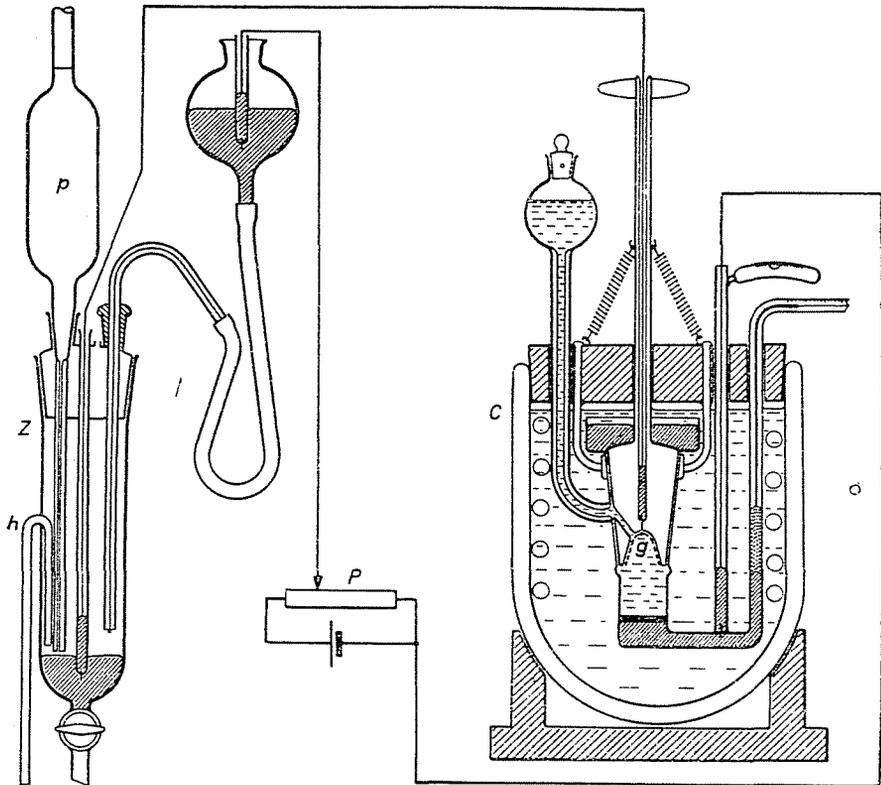


Abb. 1. Die Polarocoulombmetrische Messanordnung. Z die Zelle mit Tropfelektrode, h Absaugrohr, p Pipette, P Potentiometer, C das Wasserstoff-Mikrocoulobmeter, g die kuppelförmige Wasserstoffelektrode

Die polarographische Zelle besteht aus einem etwa 80 ml fassenden zylinderförmigen Gefäß, welches unten zum Ablassen des Anodenquecksilbers mit einem Hahn versehen ist. Von oben reicht in das Gefäß die Tropfkapillare und eine Pipette (p) hinein, beide durch Schlitze befestigt. Nahe der Gefäßwandung ist bei h ein Heberrohr eingelötet, das zum Absaugen der mittels der Pipette eingeführten Lösung dient. Dies geschieht in dem Moment, in welchem die Flüssigkeitshöhe den Scheitelpunkt des Heberrohres erreicht und gleichzeitig zu einer Stromunterbrechung führt. Die Pipette ist so dimensioniert, daß die aus-

fließende Menge gerade mit Sicherheit ausreicht, um den soeben erwähnten Entleerungs- d. h. Ausschaltvorgang zu bewerkstelligen. Mehr als die hierzu notwendige Flüssigkeitsmenge darf aus der Pipette nur soweit nachfließen, daß das am Ende der Tropfkapillare hängende Quecksilber von der Flüssigkeit nicht erreicht wird, und dadurch die bereits erzielte Stromunterbrechung aufrechterhalten bleibt. Über dem Anodenquecksilber bleibt also nach dem Ausschaltvorgang nur eine einige mm hohe Flüssigkeitsschicht, in welche sowohl das Heberrohr als auch die Ausflußkapillare der Pipette etwas eintaucht. Dieser letzte Umstand ist insofern von Belang, als zur Sicherung einer konstanten Ausflußzeit der Pipette bei den wiederholten Messungen eine Turbulenz unbedingt vermieden werden soll. Zu diesem Behufe wird ja auch die Pipettenröhre aus einer langen Kapillare gefertigt. Dieser Teil des Apparates soll also ähnlich einem OSWALDSchen Kapillarviscosimeter aufgebaut sein. Zur Zelle gehören natürlich mehrere solche Pipetten mit verschiedenen Ausflußzeiten, da für Lösungen geringerer Konzentration des zu bestimmenden Ions — wie wir später sehen werden — eine längere Ausflußzeit notwendig ist, um den Versuchsfehler konstant zu halten.

Der wichtigste Teil der Apparatur, worauf eigentlich die hier beschriebene neue Methodik überhaupt beruht, ist das *Mikrocoulombmeter*. Der eine von uns hat zum Zwecke coulombmetrischer Titrationsen schon vor langem ein ähnliches Instrument<sup>1</sup> konstruiert, welches auf dem Dilatometerprinzip beruhte und einige Coulombs mit einer Genauigkeit von etwa 1% messen ließ. Der in schmelzendes Eis eingebettete Apparat war mit einer Phosphorsäurelösung gefüllt und besaß zwei eingeschmolzene Platindrähte als Elektroden, funktionierte also als ein Knallgascoulombmeter von konstanter Temperatur. Dieses Instrument wurde später für die erwähnten titrimetrischen Aufgaben etwas weiterentwickelt, besonders dessen Meßbereich ausgebreitet und gleichzeitig auch seine Empfindlichkeit erhöht. Mit der Steigerung der Empfindlichkeit war aber nicht alles getan, um dieses Coulombmeter auch zur Lösung der hier vorliegenden Aufgabe verwenden zu können. Das Knallgascoulombmeter, wie fast ein jedes Coulombmeter, besitzt ja bekanntlich eine erhebliche Zersetzungsspannung, die überwunden werden muß. In dem polarographischen Stromkreis fließt nun aber ein sehr schwacher Strom, der durchschnittlich nur einige  $\mu\text{A}$  zählt; die Zelle ist ja polarisiert, so daß die polarisierende Spannung in der Zelle fast völlig verbraucht wird. Die dem durch die Diffusion der an der Tropfelektrode gerade reduzierbaren Ionen hervorgerufenen geringen Strom entsprechende Spannung ist also so klein, daß sie lediglich ein solches Coulombmeter in Betrieb setzen kann, dessen elektromotorische Kraft durch eine äußere Stromquelle genau kompensiert ist. Die Kompensation des Knallgascoulombmeters als einer Knall-

<sup>1</sup> PROSZT J. Egy új mikrovolttaméter (Ein neues Mikrovoltmeter). Magy. Kém. Foly. 28, 17 (1922).

gaskette schien infolge der Inkonstanz der E.M.K. dieser Kette schon vornherein aussichtslos zu sein. Demnach konnte nur ein solches Gascoulombmeter in Frage kommen, dessen beide Elektroden völlig reversibel arbeiten und dadurch seine E.M.K. genau kompensiert werden kann.

Das diesen Forderungen entsprechende, natürlich ebenfalls dilatometrische Instrument (Abb. 1C) haben wir folgendermaßen aufgebaut: Das in einen Thermos-Becher eingebaute Dilatometer wurde mit Quecksilber beschickt, welches an seiner Oberfläche eine Schicht aus Quecksilber(I)sulfat-Paste trug und dann mit 1 n Schwefelsäure aufgefüllt wurde. Es wurde also eine Merkursulfat-Elektrode gebildet. Der sorgfältigst eingeschliffene massive Glasstöpsel (mit Quecksilbersicherung) wurde unten durch Schleifen hohl ausgebildet (g) und auf die geschliffene Oberfläche metallisches Silber von gehöriger Dicke niedergeschlagen, so daß es mit dem in die Kuppel eingeschmolzenen und mit abgeschliffenen Platindraht guten Kontakt erhielt. Danach wurde die Silberschicht elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen, die während des Gebrauchs in ständiger Berührung mit dem in der Kuppel vorhandenen Wasserstoffgas als reversible Kathode diente. Die E.M.K. dieses Systems ( $682 \pm 1$  mV) erwies sich als völlig konstant, so daß sie ganz genau kompensiert werden konnte.

An das mit Quecksilber gefüllte Steigrohr des Dilatometers ist eine horizontal gebogene Thermometerkapillare von etwa 0,2 mm Durchmesser angehängt, die aber mit gefärbtem Äthyläther angefüllt und mit einer mm-Teilung versehen ist. Die Temperatur wird entweder mittels schmelzenden Eises oder noch bequemer dadurch konstant gehalten, indem man den Thermos-Becher mit Wasser füllt und durch die eingebaute Kupferrohrspirale ständig Leitungswasser strömen läßt.

Das so zusammengestellte *Wasserstoff-Mikrocoulombmeter* wurde nun folgenderweise geprüft: Zuerst wurde die Meßkapillare mit Quecksilber kalibriert, sodann bei verschiedenen Stromstärken (von 10 bis 1000  $\mu$ A) elektrolysiert. Die Zeit des Stromdurchganges wurde jeweils so gewählt, daß die Verschiebung in der Kapillare 100 bis 200 mm, also durchschnittlich etwa  $\frac{2}{3}$  der ganzen Skalenlänge betrug. Die Zeit wurde mit einem Chronometer gemessen, wodurch bei konstant gehaltener Stromstärke die Amperesekunden berechnet werden konnten. Die aus den in einem gegebenen Zeitintervall (90 sec) entwickelten Wasserstoffvolumina berechneten Strommengen sind in Spalte 2 der Tab. I verzeichnet. Wenn man diese Werte mit den entsprechenden Stromstärken (Spalte 1) dividiert und aus diesen Quotienten den Mittelwert bildet, bekommt man durch Multiplikation mit den entsprechenden Zahlen der Spalte 1 die in der Spalte 3 verzeichneten ausgeglichenen Werte der jeweiligen Strommengen. Spalte 4 enthält hingegen das Produkt der Zeit und der Stromstärke in Amperesekunden. — Spalte 5 zeigt dann die prozentualen Abweichungen der Zahlen der 2. und 3. Kolumne, und hieraus ersieht man, daß die Streuung klein und der relative Fehler von der Stromstärke praktisch unabhängig ist. Die in

Spalte 6 angeführten prozentualen Abweichungen der 2. und 4. Kolumne deuten immerhin auf einen systematischen Fehler hin, der möglicherweise sowohl auf den Kalibrationsfehler der Kapillare als auch auf denjenigen des  $\mu\text{A}$ -Meters bzw. des Chronometers zurückgeführt werden könnte. Es kann demnach festgestellt werden, daß das beschriebene Wasserstoff-Mikrocoulombmeter — wie zu erwarten war — eine lineare Charakteristik hat, und wenn es auch nicht absolute Werte zu liefern vermag, so taugt es völlig für die gestellten Anforderungen.

Tabelle I  
*Prüfung des Wasserstoff-Microcoulombmeters*

| 1<br>$\mu\text{A}$ | 2<br>Coul. $10^4$ | 3<br>Coul. $10^4$ | 4<br>Amp. sec. $10^4$ | 5<br>% | 6<br>% |
|--------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|--------|--------|
| 1000               | 932,6             | 914,3             | 900,0                 | — 2,04 | — 3,62 |
| 500                | 457,0             | 457,4             | 450,0                 | + 0,88 | — 1,55 |
| 400                | 367,5             | 365,8             | 360,0                 | — 0,46 | — 2,08 |
| 300                | 271,8             | 274,3             | 270,0                 | + 0,91 | — 0,67 |
| 200                | 185,2             | 182,8             | 180,0                 | + 1,31 | — 2,89 |
| 100                | 91,2              | 91,4              | 90,0                  | + 0,22 | — 1,33 |
| 80                 | 73,7              | 73,2              | 72,0                  | — 0,68 | — 2,36 |
| 60                 | 54,6              | 54,8              | 54,0                  | + 0,36 | — 1,11 |
| 40                 | 36,8              | 36,6              | 36,0                  | — 0,55 | — 2,22 |
| 20                 | 18,1              | 18,2 <sub>8</sub> | 18,0                  | + 0,98 | — 0,55 |
| 10                 | 9,1               | 9,1 <sub>4</sub>  | 9,0                   | + 0,44 | — 1,11 |

Die Kompensation der F.M.K. des Coulombmeters wird mittels des Potentiometers (P) sorgfältigst durchgeführt, u. zw. ohne besonderes Nullinstrument, da das Coulombmeter selbst als solches dienen kann. Nachdem dies geschehen ist, wird das Potential der Tropfkathode mit demselben Potentiometer eingestellt, indem die Kompensationsstelle als Nullpunkt der geeichten Skala dient.

Eine polarocoulombmetrische Konzentrationsbestimmung wird nun folgendermaßen durchgeführt: Zuerst wird die Zelle mit der geeigneten Grundlösung 1—2 cm über die Mündung der Tropfkathode gefüllt, sodann die Tropfzeit des Quecksilbers wie in der Polarographie üblich eingestellt. Nach Ablassen der Lösung gießt man in das Gefäß eine bestimmte Menge reines Quecksilber. Bei unserer Zelle betrug dies 4,0 ml und wurde stets aus einer 5 ml fassenden Mikrobürette eingelassen. Nun füllt man die Pipette mit der zu untersuchenden Lösung, d. h. mit der Grundlösung, welche auch die zu bestimmende Komponente enthält, bis zur Marke. Die Pipette wird dann mittels des Schliffes eingesetzt und in das Gefäß entleert. Nachdem die Flüssigkeit über das Heber-

rohr automatisch abgesogen wurde, wartet man eine Zeitlang bis der Nachfluß beendet ist, um jetzt den nachgeflossenen Teil der Flüssigkeit ebenfalls über das Heberrohr quantitativ absaugen zu können. Nach dem Einschalten der Stromquelle stellt man das Potential der Tropfkathode auf das Reduktionspotential des am leichtest reduzierbaren Ions ein, liest die Coulombmeterkapillare ab und setzt die aufs neue mit der Versuchslösung genau gefüllte Pipette in den Tubus ein. Von jetzt an verläuft der Prozeß, wie in der Einleitung bereits auseinandergesetzt wurde, schon ganz selbsttätig, so daß man nur mehr die Verschiebung der Sperrflüssigkeit in der Coulombmeterkapillare abzulesen braucht. Die Messung kann sofort und so oft wie nötig wiederholt werden, indem die automatisch ejizierte Lösung wieder in die Pipette aufgesogen wird usw. — Ist nun noch eine weitere Ionengattung der Versuchslösung zu bestimmen, verfährt man ebenso, nur mit dem Unterschied, daß man an die Zelle mittels des geeichten Potentiometers eine entsprechend höhere Spannung legt. Jetzt bekommt man natürlich eine größere Verschiebung in der Kapillare und die Konzentration der zweiten Komponente wird durch Subtraktion erhalten.

Die Eichung des Polarocoulombmeters erfolgt genau so wie die einer polarographischen Einrichtung, u. zw. am zweckmäßigsten indem man die einzelnen Verschiebungen in Funktion der Konzentration graphisch darstellt. Wie bereits erwähnt, soll man Pipetten mit verschiedenen Ausflußzeiten verwenden. Um Verschiebungen von gleicher Größenordnung zu erhalten, nimmt man nämlich für kleinere Konzentrationen Pipetten mit längeren Ausflußzeiten und umgekehrt. Sämtliche Pipetten müssen natürlich mit einem Normalschliff versehen sein. — Wie zu erwarten war, ist bei gut entwickelten polarographischen Wellen die polarocoulombmetrische Bestimmung des Depolarisators zumindest mit der bekannten polarographischen Genauigkeit durchführbar, bei schlecht entwickelten, daher polarographisch schwieriger auswertbaren Stufen, scheint aber die neue Methodik, abgesehen von ihrer außerordentlichen Bequemlichkeit und Billigkeit etwas bessere Resultate liefern zu können, insbesondere wenn man jeweils die optimale Potentialstelle ermittelt.

Um die praktische Brauchbarkeit der neuen Methodik zu zeigen, haben wir zuerst einzelne Konzentrationsbestimmungen durchgeführt, u. zw. mit einem Ion vorzüglich entwickelter ( $\text{Cd}^{2+}$ ) und mit einem anderen Ion von schlecht entwickelter, also polarographisch weniger gut auswertbarer Stufe ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Danach haben wir auch zwei Ionen ( $\text{Cd}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ ) nebeneinander polarocoulombmetrisch untersucht.

Tab. II enthält die polarocoulombmetrischen Daten von  $\text{Cd}^{2+}$ -Lösungen verschiedener Konzentration (Spalte 1) in 1 n KCl-Grundlösung. In Spalte 2 sind die beobachteten Verschiebungen verzeichnet, die jedoch auch das Reststromintegral als ein konstantes Glied enthalten. Um dieses zu errechnen, wurde die Summe der Differenzen von Verschiebungen und die der Konzentrationen dividiert und mit den entsprechenden Konzentrationen multipliziert (Spalte 3)

**Tabelle II**  
*Polarocoulombmetrie von Cd<sup>2+</sup>*  
 (Grundlösung : 1 n KCl)

| 1                   | 2    | 3    | 4    | 5      |
|---------------------|------|------|------|--------|
| m · 10 <sup>5</sup> | mm   | mm   | mm   | %      |
| 0,25                | 10,5 | 8,0  | 8,6  | — 7,23 |
| 0,50                | 17,8 | 16,1 | 15,9 | + 0,93 |
| 1,50                | 50,2 | 48,1 | 48,3 | — 0,42 |
| 2,50                | 81,6 | 80,2 | 79,7 | + 0,62 |

und die Resultate aus den unmittelbar beobachteten Daten subtrahiert. Die so erhaltenen Reststromintegrale wurden gemittelt und aus den Beobachtungsdaten abgezogen (Spalte 4). Die Abweichungen dieser Zahlen von denen der Spalte 3 (also vom Mittelwert) sind in Spalte 5 in % verzeichnet. Aus der Tabelle ersieht man, daß der Fehler, von der 1. Reihe der Tabelle abgesehen, stets unter 1% war. Der größere Fehler bei der verdünntesten Lösung ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  m) ist nur darauf zurückzuführen, daß die Ausflußzeit der gebrauchten Pipette für diese Verdünnung schon etwas zu kurz ausfiel. Dem wäre natürlich mit einer entsprechenden Pipette leicht abzuhelfen.

**Tabelle III**  
*Polarocoulombmetrie von CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>*  
 (Grundlösung : 1 n NH<sub>4</sub>OH—1n NH<sub>4</sub>Cl)

| 1                    | 2     | 3    | 4    | 5      |
|----------------------|-------|------|------|--------|
| m                    | mm    | mm   | mm   | %      |
| $0,83 \cdot 10^{-4}$ | 17,6  | 4,7  | 4,5  | + 4,25 |
| $1,66 \cdot 10^{-4}$ | 22,9  | 9,3  | 9,8  | — 5,37 |
| $0,83 \cdot 10^{-3}$ | 59,1  | 46,6 | 46,0 | + 1,29 |
| $1,66 \cdot 10^{-3}$ | 106,4 | 93,1 | 93,3 | — 0,22 |

In Tab. III findet man die Ergebnisse der Untersuchung des polarographisch weniger günstig bestimmbareren CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ions in einer Grundlösung, die (NH<sub>4</sub>)OH und (NH<sub>4</sub>)Cl enthält — beide in 1 n Konzentration. Die Bedeutung der Spalten 1—5 gleicht völlig den entsprechenden Spalten der Tab. II. Unter denselben Bedingungen wurde nun das CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ion auch polarographisch untersucht (Abb. 2). Die Daten der Polarogramme sind in Tabelle IV zusammengestellt, woselbst Spalte 1 die Konzentrationen, Spalte 2

**Tabelle IV**  
*Polarographie von  $\text{CrO}_4^{2-}$*   
 (Grundlösung 1 n  $\text{NH}_4\text{OH}$ —1 n  $\text{NH}_4\text{Cl}$ )

| 1<br>m               | 2<br>mm | 3<br>mm | 4<br>% |
|----------------------|---------|---------|--------|
| $0,83 \cdot 10^{-4}$ | 11,1    | 12,3    | + 9,75 |
| $1,66 \cdot 10^{-4}$ | 26,5    | 24,6    | - 7,22 |
| $0,83 \cdot 10^{-3}$ | 126,5   | 123,0   | - 2,85 |
| $1,66 \cdot 10^{-3}$ | 241,7   | 246,0   | + 1,75 |

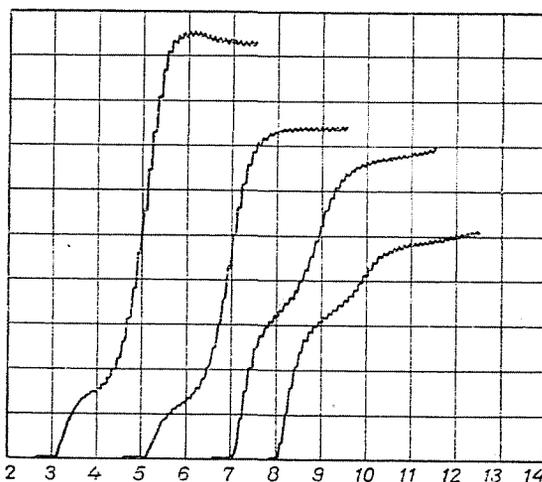


Abb. 2. Polarogramme von  $\text{CrO}_4^{2-}$  [in einer Grundlösung von  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  u.  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ , je 1 n.] verschiedener Konzentration bei entsprechender Galvanometerempfindlichkeit

die auf die gleiche Galvanometerempfindlichkeit reduzierten Stufenhöhen, Spalte 3 die ausgeglichenen Stufenhöhen (d. h. die Daten der Kalibrationsgerade) und Spalte 4 den Fehler in % enthält. — Aus Tab. III und IV ersieht man, daß die polarocoulombmetrische Methode in solchen Fällen der polarographischen tatsächlich überlegen zu sein scheint.

**Tabelle V**  
*Polarocoulombmetrie von  $[\text{Cd}^{2+} + \text{Zn}^{2+}]$*

|    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6      |
|----|------|------|------|------|------|--------|
| Cd | 45,0 | 11,8 | 33,2 | 29,0 | 17,2 | - 3,6% |
| Zn | 28,0 | 15,8 | 12,2 | 38,9 | 5,9  | - 3,4% |

In Tab. V sind endlich einige Daten über die Polarocoulombmetrie des  $\text{Cd}^{2+}$ - und des  $\text{Zn}^{2+}$ -Ions nebeneinander zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Verschiebungen, die in den einzelnen Lösungen (etwa der Konzentration  $5 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $1,5 \cdot 10^{-4}$  m) beobachtet wurden. Das Reststromintegral wurde diesmal direkt gemessen (Spalte 2) und die mit ihm korrigierten Verschiebungswerte sind in Spalte 3 verzeichnet. Beide Lösungen wurden dann im Verhältnis 1 : 1 vermischt und polarocoulombmetriert (Spalte 4). Die Konzentrationen beider Ionen sanken also auf die Hälfte und die Verschiebungen entsprechen (Spalte 5) bis auf etwa 3,5% (Spalte 6) der Hälfte der in Spalte 3 verzeichneten Verschiebungen, die, wie erwähnt, in den einzelnen Lösungen aufgenommen wurden. Man sieht also, daß die beschriebene neue Methodik auch in Anwesenheit mehrerer Ionen brauchbare Resultate zu liefern vermag.

Weitere Anwendungen des Verfahrens werden in einer nächsten Mitteilung dargelegt.

### Zusammenfassung

Es wurde eine neue, als Polarocoulombmetrie bezeichnete praktische Methode der Konzentrationsbestimmung dargelegt, bei welcher eine Quecksilbertropfelektrode verwendet wird, jedoch statt Aufnahme und Auswertung von Polarogrammen die durch den Diffusionsstrom in einem gut definierten Zeitintervall gelieferte Strommenge gemessen wird. Hierzu wurde ein geeignetes Wasserstoff-Mikrocoulombmeter konstruiert. Das Verfahren ist halbautomatisch und verzichtet auf jedwede elektromagnetische Instrumente sowie Registriergeräte.

Prof. JÁNOS PROSZT, Budapest, XI. Gellért tér 4.

LÁSZLÓ POÓS, Budapest, XI. Gellért tér 4.