

W. Müller-Erzbachs Untersuchungen über die Konstitution wasserhaltiger Salze durch Dampfdruckbestimmung.

Von

Dr. O. Reuber, Frankfurt a. M.

LIBRARY
NEW YORK
BOTANICAL
GARDEN.

Dieser Besprechung liegen folgende Veröffentlichungen W. Müller-Erzbachs zu Grunde:

1. Eine neue Methode zur Bestimmung der Spannkraft des Wasserdampfes in wasserhaltigen Salzen.

Wied. Ann. 23 (1884), S. 607—625.

2. Die Genauigkeit der Wägungsmethode für die Bestimmung der relativen Dampfspannung und die Anwendung derselben zum Vergleiche von chemischer Affinität und mechanischer Adhäsion.

Wied. Ann. 25 (1885), S. 357—371.

3. Die Dissociation wasserhaltiger Salze und daraus abgeleitete Folgerungen über die Konstitution der Salzbestandteile.

Wied. Ann. 26 (1885). S. 409—423.

Im Auszug Ber. d. Berlin. Akad. 1885. S. 371.

4. Die Konstitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Gruppe der Haloidsalze).

Wied. Ann. 27 (1886), S. 623—630.

5. Konstitution der Nitrate und Hydroxyde.

Ber. D. Chem. Gesellsch. (1896), S. 2874.

6. Die Geschwindigkeit der Dissociation und die Messung der begleitenden Dampfspannung.

Wied. Ann. 31 (1887), S. 75—78.

7. Die Verdampfungsgeschwindigkeit als Mass für den Dampfdruck.

Wied. Ann. 31 (1887), S. 1040—1046.

8. Die Dissociation des Kupfervitriols in höherer Temperatur.

Wied. Ann. 32 (1887), S. 313—329.

9. Die Dissociation des Bleiacetats und des unterschwefligsauren Natrons.

Ber. D. Chem. Ges. 1887, S. 2974—2981.

10. Die Bestimmung des Dampfdrucks aus der Verdampfungsgeschwindigkeit.
Wied. Ann. 34 (1888), S. 1047—1048.
11. Das Gleichgewicht in der Wasseraufnahme zwischen verdünnter Schwefelsäure und wasserhaltigen Salzen.
Zeitschr. phys. Chem. II (1888), S. 113—119.
12. Die Dissociation einiger Alaune und des essigsauren Natrons.
Zeitschr. phys. Chem. II (1888), S. 539—547.
13. Die Dissociation wasserhaltiger Verbindungen und die Konstitution des gebundenen Wassers.
Ber. D. Chem. Ges. XXII (1889), S. 3181—3182.
14. Ueber den Dampfdruck des durch Kupfervitriol und durch Chlorbaryum gebundenen Wassers.
Zeitschr. phys. Chem. XVII (1895), S. 446—458.
15. Die durch äußeren Feuchtigkeitsdruck gemessene Zersetzungsspannung wasserhaltiger Salze und die Konstitution des gebundenen Wassers.
Zeitschr. phys. Chem. XIX (1896), S. 135—154.
16. Der Dampfdruck der verschiedenen Verbindungen des Chlorcalciums mit Wasser.
Zeitschr. phys. Chem. XXI (1896), S. 545—555.
17. Der nach der Verdunstung dynamisch gemessene relative und absolute Dampfdruck des Quecksilbers und anderer Flüssigkeiten.
Verhandl. d. D. Physik. Ges., II. Jahrg. (1900), S. 127—136.
18. Der Dampfdruck des Wasserdampfes nach der Verdampfungsgeschwindigkeit.
Sitzungsber. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse, Bd. CXII (1903), S. 615—620.

Angeregt durch den Umstand, dass die früheren Versuche zur Messung des Dampfdruckes wasserhaltiger Salze meist keine genügend konstanten Ergebnisse aufwiesen, veröffentlichte W. Müller-Erzbach 1884 in Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie eine neue Methode zur Bestimmung der Dampfspannung des in Salzen gebundenen Wassers (1), die bei wesentlich bequemerer Handhabung eine größere Genauigkeit zu erreichen gestattete, als die bisher allein gebräuchliche barometrische.

Müller-Erzbach ging von dem Gedanken aus, daß in einer Atmosphäre, deren Feuchtigkeitsgrad durch ein geeignetes Trockenmittel beständig sehr nahe an Null gehalten wird, die Menge des in einem bestimmten Zeitabschnitt verdunstenden Wassers dem Dampfdrucke proportional sein muß, den das Wasser bei der be-

Bemerk.: Die eingeklammerten Zahlen im Text beziehen sich auf das Literaturverzeichnis.

treffenden Temperatur besitzt. Hieraus entwickelte er sein Versuchsverfahren.

In eine kleine, mit einer Ansatzröhre versehene Glaskugel wurde das zu untersuchende Salz, in ein zweites, möglichst gleich dimensioniertes Gefäß reines Wasser gebracht, und beide fanden nach sorgfältiger Wägung in einer geräumigen Glasflasche Platz, deren Boden mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckt war. Um das Eindringen äußerer Feuchtigkeit mit ihrem Gegendruck gegen die Verdunstung zu verhindern, wurde die Flasche durch einen gut eingeriebenen und angefetteten Glasstöpsel verschlossen. In dieser Flasche blieben die Versuchsröhren eine angemessene Zeit — meist 24 oder mehr Stunden — sich selber überlassen und wurden dann von neuem gewogen. Die Gewichtsverluste, die sie dabei gegen die erste Wägung zeigten, konnten nur von den Wassermengen herühren, die sie während der Dauer des Versuches durch Verdunstung verloren hatten. Da aber diese Wassermengen den Dampfspannungen der beiden Versuchsstoffe, Salz und destilliertes Wasser, proportional sind, so gibt ihr Verhältnis zugleich das Verhältnis dieser Spannungen an, d. h. den relativen Dampfdruck des Salzes in bezug auf Wasser. Die absolute Dampfspannung des Salzes findet man aus diesem relativen Druckwert einfach durch Multiplikation mit dem bekannten Dampfdruck des unverbundenen Wassers.

Weil während des Versuches die Temperaturen von Salz und Wasser stets übereinstimmen, so erfährt man auf diese Weise das Verhältnis ihrer Spannungen genau für gleiche Temperatur. Der mittlere Wert der in der Versuchszeit herrschenden Temperaturen wurde anfänglich nur annähernd bestimmt durch eine Reihe von Einzelnotierungen; später wurde der Müller-Erzbachsche Wärmeintegrator verwandt.¹⁾

Zur Prüfung der gefundenen Resultate wurden die Versuche in der Regel, besonders aber bei entstehendem Zweifel wegen der Zuverlässigkeit, noch einmal mit solchen Salzen wiederholt, die aus wasserfreien oder wasserärmeren Verbindungen und dem Wasserdampf feucht gehaltenen Luft zurückgebildet waren (3).

Bei der geschilderten Versuchsanordnung war ein Umstand vorhanden, der die Genauigkeit der Ergebnisse beeinträchtigen konnte. Indem nämlich die Schwefelsäure den aus den beiden Versuchsröhren austretenden Wasserdampf beständig aufnimmt, vermindert sich ihre Konzentration und steigt ihre eigene Dampfspannung, die der Dissociation der Versuchsstoffe entgegenwirkt. Obwohl Müller-Erzbach festgestellt hatte, dass dieser Gegendruck bei seinen Gefäßen kaum mehr als $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ mm betrug (2), änderte er doch die Versuchsanordnung bald dahin ab (4), dass er das unverbundene Wasser nicht mehr in derselben Flasche verdunsten ließ, welche die Röhre mit dem Salz enthielt. Durch diese Verteilung des verdunstenden Wassers auf zwei Gefäße wurde der

¹⁾ Zeitschr. f. Instrumentenk. 1890, S. 88.

Gegendruck so herabgesetzt, daß er unbedenklich vernachlässigt werden konnte.

Diese Methode, die ihrem Charakter nach eine dynamische ist, da sie auf dem Unterschied in den Verdampfungsgeschwindigkeiten des gebundenen und des freien Wassers beruht, benutzte Müller-Erbach zwölf Jahre lang zu einer großen Zahl von Salzuntersuchungen, bis er sie 1896 in eine statische Methode umgestaltete (15), die besonders für Salze von niedrigem Dissociationsdruck noch genauere Ergebnisse ermöglichte als jene. Diese Abänderung geschah einfach dadurch, daß in den Versuchsflaschen verdünnte Schwefelsäure statt der konzentrierten verwendet wurde, so daß die Atmosphäre der Flaschen nicht mehr feuchtigkeitsfrei war, sondern von vornherein einen eigenen Feuchtigkeitsdruck besaß, dessen Größe nach den Tabellen von Regnault aus dem spezif. Gewicht der Säure ermittelt werden konnte. Der leitende Gedanke dieser statischen Methode ist folgender.

Bringt man ein wasserhaltiges Salz in die abgeschlossene Atmosphäre einer Schwefelsäure solcher Konzentration, daß der Dampfdruck der Säure geringer ist als der des Salzes, so wird so lange Wasser vom Salz an die Säure übergehen, bis beide dieselbe Dampfspannung haben. Ist dieser Gleichgewichtszustand erreicht, für den sich übrigens eine interessante Abhängigkeit von der Temperatur herausstellte (11), so hört die Verdunstung auf. Die Menge des von dem Salze abgegebenen Wassers wird um so größer sein, je größer der anfängliche Unterschied in den Dampfspannungen der Säure und des Salzes war; sie ist diesem Unterschiede proportional. Benutzt man eine Säure von höherem Dampfdruck als dem des Salzes, so geht der Wasseraustausch im umgekehrten Sinne vor sich. Da jedoch nur wenige Salze den Wasserdampf schnell genug aufnehmen, erwiesen sich solche Säuren zur Ausführung der Versuche nicht geeignet.

Die mitgeteilten Erwägungen führten zu folgendem Verfahren.

In zwei durch Glasstöpsel feuchtigkeitsdicht verschließbaren Flaschen von 7 cm Weite und 10 cm Höhe wurden am Boden $3\frac{1}{2}$ cm weite und 7 cm hohe, oben offene Glaszylinder angeschmolzen. Diese Zylinder dienten zur Aufnahme der Versuchsröhren; der Raum zwischen ihnen und der Flaschenwand wurde etwa $4\frac{1}{2}$ cm hoch mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Die Konzentration der Säure war in beiden Flaschen verschieden, doch wurde sie auf Grund von Vorversuchen stets so gewählt, daß der Dampfdruck der Säuren kleiner war als der des zu untersuchenden Salzes. Dieses selber wurde in zwei kleinen Versuchsröhren nach genauer Wägung in die erwähnten Zylinder gebracht. Dann wurden die sorgfältig verschlossenen Flaschen in einen großen Schrank gestellt, der zugleich ein Sixthermometer oder einen Wärmeintegrator aufnahm. Nach etwa 24 Stunden wurden die Durchschnittstemperaturen sowie die Gewichtsverluste a und b beider Röhren ermittelt. Betrug z. B. die relativen Drucke der verwendeten Schwefelsäuren 0,33 und 0,20, so ergibt sich der relative Dampfdruck x des Salzes aus der Gleichung

$$\frac{x - 0,33}{x - 0,20} = \frac{a}{b}$$

Zur Kontrolle des so gefundenen Wertes wurde stets durch Ausprobieren eine Schwefelsäure solcher Konzentration hergestellt, daß zwischen der Säure und dem Salz kein Wasseraustausch mehr zu konstatieren war. Es mußte dann der Dampfdruck bei beiden derselbe sein. Derjenige der Säure wurde aus Regnaults Tabelle entnommen, und seine mehr oder minder gute Uebereinstimmung mit dem aus der Formel gefundenen Wert gab ein Maß für die Genauigkeit des Versuches. Die Salze wurden gewöhnlich in fein pulverisiertem Zustand untersucht. Die angewendete Salzmenge sowie die Dimensionen der Versuchsröhren erwiesen sich in weiten Grenzen auf die relative Dampfspannung ohne Einfluss (5).

Mit Hülfe der skizzierten Methoden gelang es Müller-Erbach, die Dissociation einer großen Anzahl von wasserhaltigen Salzen genau zu verfolgen und dadurch wichtige Aufschlüsse über die Konstitution dieser Salze zu erhalten. Er stellte einwandfrei fest, daß bei manchen Salzen die Dampfspannung bei gleichbleibender Temperatur solange denselben Wert behält, bis alles Wasser abgegeben ist; daß jedoch bei den meisten die Spannung sich sprungweise ändert, sobald ein oder mehrere Moleküle Wasser entwichen sind, um dann bis zuletzt oder bis zum nächsten Sprunge wieder konstant zu bleiben. Aus letzterem Verhalten zog er den Schluß, daß bei den betreffenden Salzen getrennt wirksame Komplexe von Wasser und von wasserhaltigem Salz anzunehmen sind, denen jeweils eine besondere Dampfspannung eigen ist. Zugleich jedoch erkannte er, daß nicht bei jeder stärkeren und un stetigen Abnahme des Zersetzungsdruckes ausnahmslos ein Körper zurückbleibt, der als eine eigene chemische Verbindung angesehen werden kann, und daß für die Frage nach der Konstitution des gebundenen Wassers nicht nur die Zersetzung der Salzhydrate, sondern auch umgekehrt die Neubildung der wasserreicheren Verbindungen aus wasserärmeren beachtet werden muß. Es sei gestattet, an dieser Stelle einen kleinen Abschnitt aus der unter 15 zitierten Abhandlung wörtlich anzuführen:

„Bezeichnet man den höheren Zersetzungsdruck der wasserreicheren Verbindung mit a, den schwächeren der wasserärmeren Verbindung mit b, so wird nach dem Entwässern des Salzes bei jedem Dampfdruck zwischen a und b nur das wasserärmere Salz und erst nach einer Drucksteigerung über a hinaus auch die zweite Verbindung gebildet. Die entstehenden Salze setzen sich genau nach den Verbindungsgewichten zusammen, und deshalb kann man an den Gewichtsveränderungen den Bildungsvorgang genau verfolgen. Wenn in dem letzten Beispiel zwischen den Druckgrenzen von a und von b Millimetern das Gewicht sich unverändert hält, so weiß man, daß ein Salz von mittlerem Wassergehalt zwischen den beiden genannten nicht existiert. Die Dampfspannung der an feuchter Luft gebildeten Salze, das

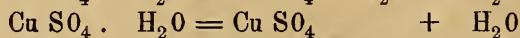
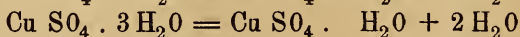
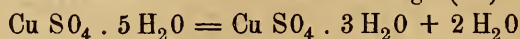
unmittelbarste Maß der Anziehung zwischen beiden Komponenten, ist im allgemeinen der der krystallinischen, aus wässriger Lösung ausgeschiedenen gleich oder nahezu gleich, in einigen Fällen lag sie ein wenig höher.

Für die fraglichen wasserhaltigen Salze sind demnach im Vergleiche zu anderen chemischen Verbindungen die Grenzen ihrer Existenzfähigkeit, also die Verwandtschaftsverhältnisse unverhältnismässig genau bekannt. Man kennt den Druck und die Temperatur für ihre Bildung ebenso wie für ihre Zersetzung. Das Verhalten des Wasserdampfes erinnert dabei an die Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten, nur mit dem wesentlichen Unterschiede, daß solche Lösungen Verbindungen nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen vorstellen und niemals einen konstanten, sondern einen für alle Prozentsätze veränderlichen Gasdruck zeigen.

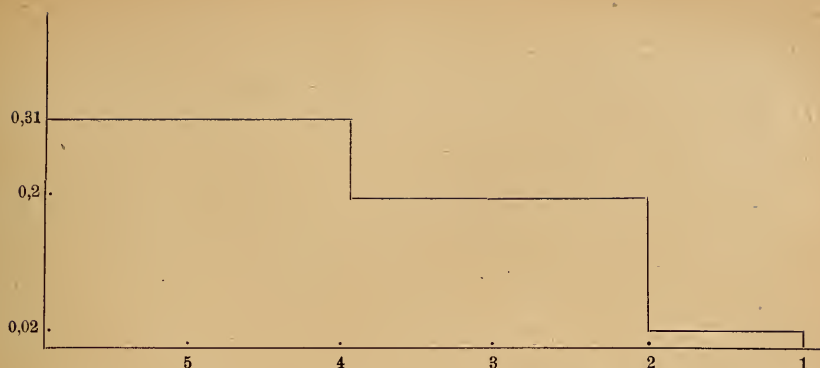
Bei anderen Verbindungen, z. B. den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalls, weiß man nur ganz annähernd die Temperaturen anzugeben, bei welchen sie einen Teil ihres Sauerstoffs aufnehmen oder verlieren. Und doch wird bei den Sauerstoffverbindungen nach ihrem Verhalten an sich wie zu anderen Körpern die Verschiedenheit in ihrer Konstitution von niemand bezweifelt. Den Unterschied im Verhalten der wasserhaltigen Salze an sich kennen wir genauer, daher lassen sich auch die Abweichungen in ihrer Konstitution unmöglich bestreiten. Daß die Unterschiede zunächst durch die physikalische Analyse festgestellt werden, kann die zugleich chemische Unterscheidung nicht hindern, es läßt sich ja überdies tatsächlich im abgeschlossenen Raume das Wasser durch die Luft von dem einen Salze auf das andere übertragen, also die chemische Umsetzung herbeiführen.“

Die Ergebnisse seiner Untersuchungen veranlaßten Müller-Erbach für zahlreiche Salzhydrate Konstitutionsformeln aufzustellen, die inzwischen von anderen Beobachtern vielfach bestätigt wurden. Eine Zusammenstellung von 30 dieser Formeln findet sich im 22. Jahrg. der Berichte der deutschen chem. Gesellschaft (13).

Um ein Beispiel für die stufenweise Zersetzung eines Salzes anzuführen, wurden beim Kupfersulfat $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ zwei Moleküle H_2O , das fünfte und vierte, mit konstanter Spannung abgegeben — bei $17,5^\circ$ betrug der rel. Druck 0,31 —, die beiden nächsten zwar ebenfalls mit konstanter, aber erheblich [niedrigerer] Spannung — bei $17,8^\circ$ rel. Druck 0,20 — und schließlich der Rest mit der kleinsten Spannung — bei $17,7^\circ$ rel. Dr. $< 0,02$ —, so dass also die Dissociation in drei Stufen erfolgt (15):



Betrachtet man die abgegebenen Wassermengen als Abscissen, die entsprechenden relativen Drucke als Ordinaten eines Koordinatensystems, so erhält man für den Entwässerungsvorgang beim Kupfervitriol folgende Dampfspannungskurve (schematisch):



Hierbei besagen die Zahlen auf der Abscissenachse, daß gerade an der betreffenden Stelle die Verdunstung des bezüglichen Moleküles Kristallwasser beendet ist.

A. Naumann hatte vorher in den Berichten der deutschen chem. Gesellsch. von 1874, S. 1572, und ausführlich in seinem Handbuch der allgem und physikal. Chemie, S. 390—397, als Ergebnis mehrerer Reihen von eingehenden Versuchen mit Kupfervitriol die Behauptung ausgesprochen: „daß sich für eine bestimmte Temperatur eine konstant bleibende Spannung eines wasserhaltigen Salzes nicht beobachten läßt“, und auch K. Kraut äußerte sich in demselben Sinne.¹⁾ Obgleich A. H. Pareau²⁾ bereits 1877 die Beobachtungen dieser beiden Forscher einer bezweifelnden Kritik unterzog und aus seinen eigenen Versuchen bei einigen Salzen auf sprunghafte Spannungsänderungen und daraus auf die Existenz verschiedener Gleichgewichtszustände der Salze mit ihrem Kristallwasser schloß — es findet sich z. B. bei ihm bereits die Annahme eines zweiten Kupfersulfates $\text{Cu SO}_4 + 3 \text{ aq}$ —, so war doch Müller-Erbach der erste, der durch systematisch fortgesetzte Untersuchungen in der Lehre von der Konstitution der Salzhydrate ein sicheres Fundament legte. Er hatte dabei seine Methode, besonders in den ersten Jahren nach ihrer Veröffentlichung, gegen manchen Angriff zu verteidigen. So glaubte C. R. Schulze³⁾ auf Grund einer Anzahl mit Zinksulfat angestellten Versuchsreihen das neue Verfahren ablehnen zu müssen, und behauptete G. Tammann⁴⁾, daß nach der Beobachtungsweise von Müller-Erbach nur der Dampfdruck an der Oberfläche und nicht im Innern der starren Verbindungen gefunden werde. In seiner Entgegnung (6) zeigte Müller-Erbach an Schulzes eigenen Tabellen die Brauchbarkeit seiner Methode. Dem Einwurf Tammanns stellte er vor allem die Tatsache entgegen (8), daß sich in leicht schmelzbaren Salzen, wie beim phosphorsauren Natron (1), während des Schmelzens, also bei gänzlicher Aenderung der Oberfläche, die Dampfspannung nicht verändert. Außerdem führte er später (14)

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 178.

²⁾ Wied. Ann. 1, S. 39.

³⁾ Wied. Ann. 31 (1887), S. 204 und S. 1040.

⁴⁾ Wied. Ann. 33 (1888), S. 322.

durch Versuche im luftverdünnten Raum den Nachweis, daß die relative Dampfspannung vom Luftdruck so gut wie unabhängig ist. Handelte es sich also in den beanstandeten Fällen wirklich nur um Oberflächenspannung, so müßte man diese als dem Luftdruck genau proportional veränderlich ansehen, was nicht angeht.

In einer höheren als der gewöhnlichen Zimmertemperatur zeigten sich allgemein dieselben Abstufungen bei der Zerlegung der Salze wie sonst. Nur verschwand beim Kupfervitriol ein bei letzterem vorher noch deutlich wahrnehmbarer Unterschied im Zersetzungsdrucke zwischen den Komplexen $\text{Cu SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit der Zunahme der Temperatur mehr und mehr (8). Er erscheint deshalb weniger wesentlich und wurde erklärlicher Weise z. B. von Lescoeur nicht beachtet, weil dessen Versuche bei + 45 und mehr Grad C. angestellt sind. Infolgedessen bestätigten Lescoeurs statische Messungen nach der Mitteilung in den Berichten der Pariser Akademie¹⁾ nur die in unserem Beispiele genannten drei Verbindungsgruppen für den Kupfervitriol neben der Konstanz der Spannung bei einer bestimmten Temperatur.

Weitere Bestätigungen erfuhren die Ergebnisse Müller-Erzbachs durch Mathurin²⁾ und Roozeboom.³⁾ Gerade das mehrfach zitierte Beispiel des Kupfervitriols hat W. Nernst in sein Lehrbuch der theoretischen Chemie aufgenommen.⁴⁾ Er bezeichnet dabei die Müller-Erzbachsche Methode zur Bestimmung der verschiedenen Hydrationsstufen als eine einfache und sichere.

Schließlich sei erwähnt, daß es Müller-Erzbach gelungen ist, aus dem entwässerten Salze die drei verschiedenen Verbindungen des Kupfersulfats mit Wasser $\text{Cu SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ getrennt darzustellen (15). Der Dampfdruck dieser pulverförmigen, durch Aufnahme von Wasserdampf gebildeten Aggregate erwies sich beachtenswerter Weise ebenso abgestuft wie der der zerriebenen Kristalle. Doch war er bei den ersteren auf jeder Stufe etwas höher.

Außer zu den besprochenen Salzuntersuchungen hat Müller-Erzbach seine Wägungsmethode zur Bestimmung des Dampfdruckes einer Reihe von Flüssigkeiten benutzt (17). Die schwierige und wegen der übergrossen Abweichungen der früheren Angaben gerade in der neuesten Zeit wieder mehrfach wiederholte Bestimmung der Spannkraft des Quecksilberdampfs bei gewöhnlicher Lufttemperatur ergab nach Chwolson⁵⁾ Werte, die den von Müller-Erzbach aus der Verdunstung ermittelten unter allen älteren am nächsten stehen. Auch Müller-Erzbachs Arbeit über den Dampfdruck des Wassers (18), in der seine eigenen Beobachtungen mit denen von Magnus und von Regnault zusammengestellt sind, zeigt die Zuverlässigkeit seiner Methode in besonders überzeugender Weise.

¹⁾ Lescoeur, *Compt. rend.* 102, S. 371 (1887).

²⁾ *Bull. soc. chim.* 50 (1888), S. 33.

³⁾ *Recueil des Trav. Chim. des Pays-Bas.* Tome VIII, No. 1 (1889).

⁴⁾ 4. Aufl., S. 465.

⁵⁾ *Lehrb. d. Physik*, Bd. 3, S. 724 (1905).

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Abhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins zu Bremen](#)

Jahr/Year: 1912-1913

Band/Volume: [21](#)

Autor(en)/Author(s): Reuber O.

Artikel/Article: [W. Müller-Erzbachs Untersuchungen über die Konstitution wasserhaltiger Salze durch Dampfdruckbestimmung. 1-8](#)