

Den Drang einer Flüssigkeit bzw. eines Feststoffes zum Verdampfen und die damit verbundene Einstellung eines thermischen Gleichgewichts lässt sich qualitativ und quantitativ über die Ermittlung des Dampfdrucks erfassen. Experimentell stehen dazu eine Reihe an vielfältigen Methoden zur Verfügung, die es erlauben den Koexistenzbereich flüssig – gasförmig/fest – gasförmig näher zu charakterisieren, wodurch sich stoffspezifische Kenngrößen wie die Verdampfungswärme bzw. -enthalpie ableiten lassen. Als zentrale physikalische Größe steht dabei – wie es der Name dieses essentials schon verrät – der Druck eines Gases im Vordergrund.

Im Verlauf dieses Abschnitts werden Apparaturen und Verfahren dargestellt, um den Dampfdruck einer zu untersuchenden Substanz hinreichend genau zu ermitteln. Da Gase in geschlossenen Systemen im Wesentlichen durch die drei Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Volumen beschrieben werden können, ist eine korrekte Messung sowohl des Drucks als auch der Temperatur eine wesentliche Voraussetzung zur Ermittlung des Zustandes des Drucks über die Flüssigphase. Anhand dieser beiden Größen lässt sich mithilfe der Gasgesetze von *Boyle-Mariotte*, *Gay-Lussac* und *Amontons* das Volumen berechnen. Nur durch eine akkurate und genaue Messung dieser wesentlichen physikalischen Größen können vertrauenswürdige Messergebnisse erzielt werden. Bereits im Jahre 1910 verwiesen *Smith* und *Menzies* auf die Problematik der Dampfdruckmessung und die damit verbundenen Fehlerquellen der Messung mit den damals zur Verfügung stehenden Messverfahren (*Smith und Menzies 1910*). Einige dieser Messverfahren werden heute noch genutzt und liefern trotz ihres simplen Aufbaus gute und brauchbare Ergebnisse, was letztendlich auch auf die Entwicklung von exakteren Methoden zur Temperatur- und Druckmessung zurückgeführt werden kann.

Hintergrundinformation

Wussten Sie, dass es für die Beschreibung der thermischen Zustandsgleichung für ideale Gase drei Grenzfälle gibt, bei der jeweils eine der drei relevanten physikalischen Größen konstant gehalten wird? Das *Boyle-Mariotte-Gesetz* beschreibt, dass unter isothermen Bedingungen, sich Druck und Volumen umgekehrt proportional ($p \sim 1/V$) verhalten. Erhöht sich der Gasdruck, so verringert sich automatisch das entsprechende Volumen. Unter isobaren Umständen nimmt mit steigender Temperatur das Volumen eines idealen Gases entsprechend ($T \sim V$) zu, was durch das Gesetz von *Gay-Lussac* beschrieben wird. Wird das Volumen bei der thermischen Zustandsänderung eines idealen Gases konstant gehalten (isochore Zustandsänderung), findet bei der Erhöhung der Temperatur auch eine Erhöhung des Drucks statt ($p \sim T$). Dieser Zusammenhang wurde von *Amontons* entdeckt.

2.1 Instrumentarien zur Temperatur- und Druckmessung

Dieser Abschnitt dient der kurzen Rekapitulation zu Verfahren der Temperatur- und Druckmessung, die für die Bestimmung des Dampfdrucks im Allgemeinen von Bedeutung sind.

Temperaturen lassen sich klassischerweise mit Hilfe von Thermometern, insbesondere Flüssigkeitsthermometern (Quecksilber, gefärbte Alkohole) oder Gas-thermometern erfassen, deren Messprinzip auf der Ausdehnung bei Erwärmung beruht. Darüber hinaus sind weitere Methoden bekannt wie die Temperaturbestimmung mittels Widerstandsthermometern oder mit Hilfe von Thermoelementen, deren Wirkungsweise auf dem *Seebeck*-Effekt beruht. Die Wahl der entsprechenden Thermometer richtet sich nach verschiedenen Kriterien wie den Temperaturbereich, der Präzision, Wärmekapazität des Thermometers Ansprechbarkeit oder Robustheit.

Ebenfalls sind eine Vielzahl von Methoden zur Messung des Drucks bekannt. Dabei ist grundsätzlich in *unmittelbare und mittelbare Druckmessverfahren* zu differenzieren. Unmittelbare Druckmessverfahren, wie Flüssigkeitssäulen, Druckwaagen oder Kolbenmanometer beziehen sich direkt auf die physikalische Definition des Drucks als aufzuwendende Kraft pro Fläche ($p = F/A$). So wirkt beim Kolbenmanometer der zu bestimmende Druck auf eine Fläche, welche

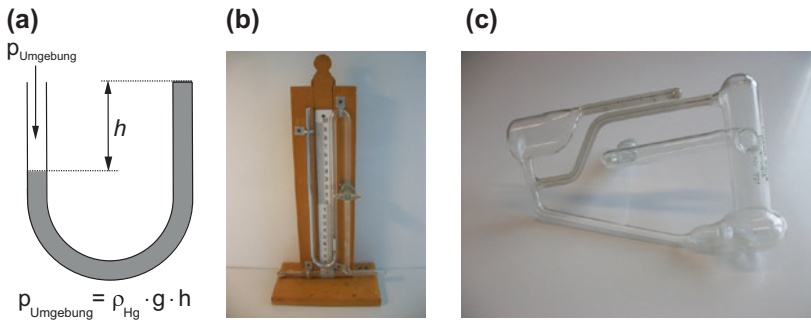


Abb. 2.1 **a** Schematische Darstellung eines U-Rohr-Manometers; **b** U-Rohr-Manometer; **c** *McLeod*-Manometer. (Fotos: Schulze)

mechanisch über eine Feder mit einer Messlehre gekoppelt ist. Flüssigkeitsmanometer wie Quecksilbermanometer hingegen basieren auf die Druckdifferenz in Abhängigkeit von der Fallhöhe der Flüssigkeitssäule (Abb. 2.1).

Hintergrundinformation

Wussten Sie, dass die Ursprünge unserer heutigen Erkenntnisse zur Druckmessung auf die Studien von *Evangelista Torricelli* (1608–1647) zurückgehen, einem Schüler des berühmten Galileo Galilei? *Torricelli* erkannte, dass ein mit Quecksilber gefülltes Rohr in einem Bad eine Druckdifferenz annimmt, die abhängig vom äußeren Atmosphärendruck ist. Dieser beträgt bei einem normalen Höhenniveau 760 mm Hg Säule (siehe Abb. 2.2). Ihm zu Ehren wurde die Einheit Torr eingeführt:

$$\begin{aligned} 760 \text{ Torr} &= 760 \text{ mm Hg Säule} \\ &= 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \end{aligned}$$

Mittelbare Druckmessgeräte beruhen auf anderen physikalischen Prinzipien zur Dimensionierung des Drucks, seien es die Dehnung oder Kraft an elastischen Messgliedern, wie bei Rohrfedermanometern oder der Druckabhängigkeit elektrischer Eigenschaften, wie es bei Drucksensoren ausgenutzt wird (Abb. 2.3). Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Druck- und Temperaturmessarten sind in der einschlägigen Fachliteratur zu finden (Rubner 2005; Bachmann 1964; Weichert 1992).

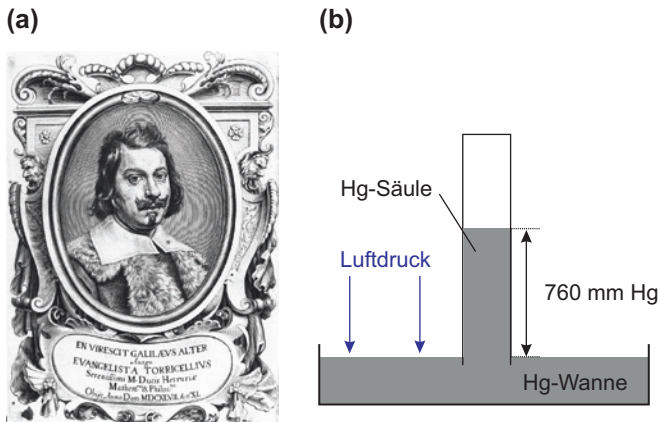


Abb. 2.2 a Abbild des *Evangelista Torricelli* (Abbildung: Unbekannt, NOAA); b Schematische Darstellung des Torricelli'schen Versuchs zur Messung des Luftdrucks

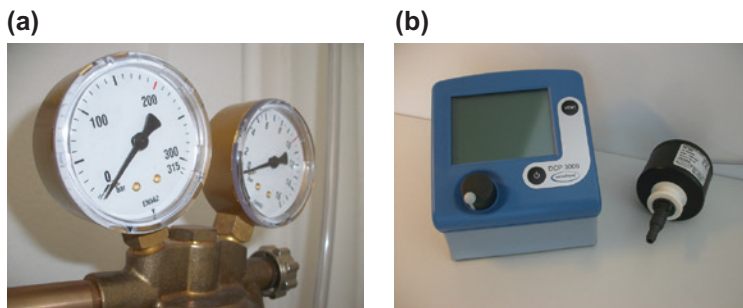


Abb. 2.3 a Rohrfedermanometer; b Digitalmanometer mit Drucksensor. (Fotos: Schulze)

2.2 Apparaturen und Methoden zur Dampfdruckbestimmung

Im Rahmen der nachfolgenden Ausführungen werden verschiedene Methoden zur experimentellen Bestimmung des Dampfdrucks vorgestellt. Dabei werden sowohl ältere als auch neuere Verfahren erläutert und exemplarisch beschrieben. Insbesondere Methoden, die im Rahmen studentischer Praktika an universitären Einrichtungen zum Tragen kommen, werden hier beispielhaft erklärt. Dabei stellen gerade die älteren Methoden aus pädagogischer Sicht wertvolle Instrumentarien

dar, da hierbei die physikalischen Prinzipien besonders deutlich und anschaulich zum Ausdruck kommen.

Die Verschiedenheit der unzähligen natürlichen vorkommenden und synthetisch hergestellten chemischen Verbindungen bedingt die Entwicklung von verschiedenen Versuchsanordnungen zur Bestimmung des Dampfdrucks. Aus diesem Grund haben sich unterschiedliche Methoden entwickelt, die im Besonderen für bestimmte Temperatur- und Druckbereiche geeignet sind, aber zusätzlich noch auf die chemischen Eigenschaften der Substanz (Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit, Giftigkeit, Korrosivität, Brennbarkeit) abgestimmt sein müssen, ohne dass es dabei zu einer Verfälschung der Messergebnisse oder sogar zum Versagen der Methode kommt.

Zunächst ist es unabdingbar, dass die zu untersuchenden Substanzen in möglichst hoher chemischer Reinheit vorliegen. Gerade leichtflüchtige Verbindungen mit hohen Dampfdrücken können bei kleinen Drücken zu fehlerhaften Werten führen.. Im Gegensatz dazu tragen schwer flüchtige Verbindungen nur zu einer geringfügigen Dampfdruckerniedrigung bei. Reinigungsprozeduren wie Destillation bzw. Rektifikation von Flüssigkeiten oder die Umkristallisation von Feststoffen helfen bei der Entfernung von Fremdsubstanzen. Nur so kann es zum Vermeiden von unvorhergesehenen Überraschungen bei der Messung und Auswertung führen.

Grundsätzlich unterscheiden sich die Methoden zu Bestimmung des Dampfdrucks zum einen nach ihren apparativen Aufbau bzw. der Versuchsanordnung und zum anderen nach den Messprinzipien. Dabei kann primär in die *statische* und *dynamische* Dampfdruckmessung unterscheiden werden, wobei aber auch Spezialmethoden oder die Überführungsmethode wesentliche alternative Verfahren darstellen (vgl. Abb. 2.4). In diesem Zusammenhang sind auch die kalorimetrischen Methoden

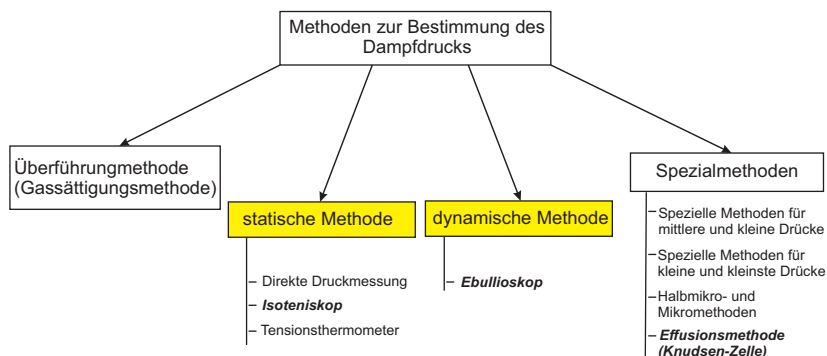


Abb. 2.4 Übersicht an Methoden zur Dampfdruckbestimmung. Die hervorgehobenen Methoden werden im Weiteren detailliert beschrieben

zu erwähnen, mithilfe derer die Verdampfungs- oder Sublimationsenthalpie einer Substanz bei einer definierten Temperatur ermittelt werden kann. Dazu haben sich Mikrokalorimeter etabliert, die unter isothermen oder adiabatischen Bedingungen arbeiten (Almeida und Monte 2013). Es sei darauf verwiesen, dass hier auf die kalorimetrischen Methoden nicht weiter eingegangen wird, da die Thematik der Kalorimetrie über den Rahmen dieses essentials hinausgeht.

2.2.1 Statische Methoden

Das wesentliche Prinzip der statischen Verfahren besteht darin, dass der Dampfdruck unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen mit seiner kondensierten (kristallinen) Phase innerhalb einer geschlossenen Apparatur bei konstanten Temperaturbedingungen gemessen wird.

Diese Methode eignet sich besonders gut für die Dampfdruckbestimmung von leicht-siedenden Substanzen. Wohl bemerkt hängen aber die Ergebnisse und Präzision der Messungen von den verwendeten Methoden zur Druck- und Temperaturmessung ab (Abschn. 2.1). Dabei sollte gerade beachtet werden, dass die zu untersuchenden Substanzen weder die Temperatur noch die Druckmesseinrichtung angreifen.

In einer recht einfachen apparativen Anordnung nach *Henning* und *Stock* kann die Dampfdruckbestimmung mithilfe eines Quecksilbermanometers (Stock et al. 1921; Henning und Stock 1921), welches in einer Wanne aus flüssigem Quecksilber eingetaucht ist sowie einem Steigrohr und einem Kolben mit der Proben-substanz realisiert werden. Eine schematische Darstellung ist dazu in Abb. 2.5 illustriert.

Gerade bei leicht-siedenden Substanzen, deren Dampfdruck unterhalb der Raumtemperatur liegt, kann der resultierende Dampfdruck das Niveau des im Steigrohr befindlichen Quecksilbers verändern, was sich auf das Höhenniveau des im Manometer befindlichen Quecksilbers überträgt. Dies kann nur realisiert werden, wenn der Innendurchmesser der jeweiligen Rohre mindestens 15 mm beträgt, da es ansonsten gerade im Falle von Quecksilber zur Kapillardepression kommen kann. Der Kolben mit der Substanz sollte für eine exakte Dampfdruckbestimmung genau temperiert sein. Würden Untersuchungssubstanzen verwendet werden, deren Dampfdrücke oberhalb der Raumtemperatur wären, so würden diese beim Erhitzen in das Manometer überdestillieren. Um dies zu vermeiden könnte die Apparatur, insbesondere das Manometer schon auf die höheren Temperaturen entsprechend vortemperiert werden.

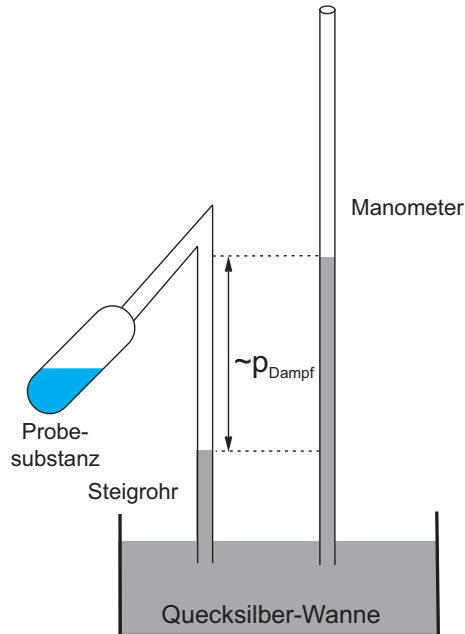


Abb. 2.5 Dampfdruckbestimmung nach *Henning* und *Stock*. (Eigene Darstellung nach Henning und Stock 1921, S. 228)

Isoteniskop

Selbst bei höheren Temperaturen, d. h. bei Substanzen deren Dampfdrücke weit oberhalb der Raumtemperatur liegen, können ebenfalls mittels Quecksilbermanometern ermittelt werden. Realisiert werden kann dies in einer von *Smith* und *Menzies* entwickelten Anordnung, in der zwischen dem Quecksilbermanometer und dem Gefäß mit der Probe noch ein Hilfsmanometer angeordnet ist (Smith und Menzies 1910). Eine entsprechende schematische Anordnung ist in Abb. 2.6 dargestellt und wird als statisches *Isoteniskop* bezeichnet. Ein Vorteil in dieser Methode besteht darin, dass zum einen recht exakte Messungen durchgeführt werden können aufgrund der Verwendung von Flüssigkeiten niedriger Dichten im Hilfsmanometer, zum anderen, dass Substanzen mit niedrigen Dampfdrücken bei höheren Temperaturen gemessen werden können. Weiterhin können durch Wiederholungsmessungen die in der Flüssigkeit gelösten Gase ausgetrieben werden. Es sei noch darauf hingewiesen, dass ebenfalls Dampfdruckbestimmungen von Feststoffen mithilfe dieser Apparatur durchgeführt werden können, was auf eine

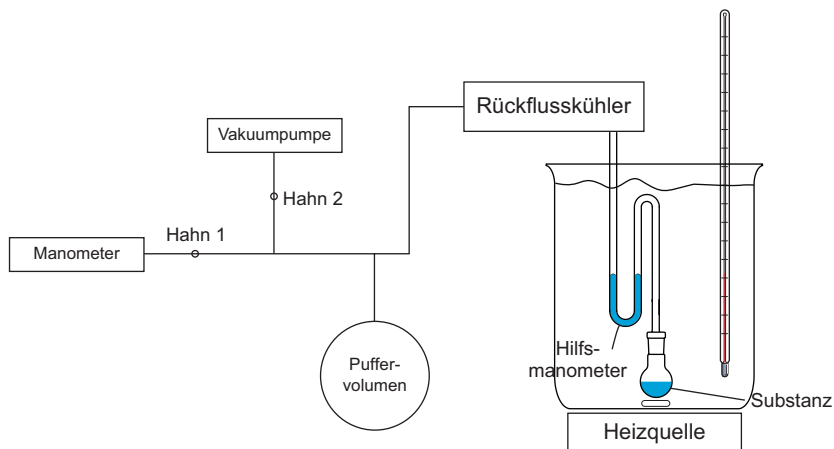


Abb. 2.6 Schematische Darstellung eines statischen Isoteniskops in der Bauweise nach *Smith und Menzies*. (Eigene Darstellung nach Wolf 1978, S. 154)

Weiterentwicklung von *Booth* und *Halbedel* zurückgeführt werden kann (Booth und Halbedel 1946). Bei Substanzen, die chemisch mit dem Quecksilber reagieren, kann auch auf andere Manometer wie Feder- oder Spiralmanometer zurückgegriffen werden.

Wie anhand der Abb. 2.6 zu entnehmen ist, kann das Hilfsmanometer, ein doppeltes U-Rohr in einem Wärmebad temperiert werden. Auf dieses wirkt von der einen Seite her, der zu ermittelnde Dampfdruck der zu untersuchenden Substanz und von der anderen Seite der äußere Druck, der am Hauptmanometer (hier Quecksilbermanometer) abgelesen werden kann. Die Flüssigkeit im Hilfsmanometer stellt dabei das nach Verdampfen und anschließendem Kondensieren die zu untersuchende Flüssigkeit dar. Nach dem Evakuieren der Apparatur kann durch Regulieren der Hähne entsprechend der äußere Druck so eingestellt werden, dass am Hilfsmanometer die Schenkel keine Niveaudifferenz anzeigen. Anschließend kann am Hauptmanometer der entsprechende Druck abgelesen werden, der dann dem zu untersuchenden Dampfdruck der Flüssigkeit entspricht.

Weiterhin stellen Dampfdruckthermometer (auch Tensionsthermometer genannt) weitere apparative Möglichkeiten dar, um den Dampfdruck exakt bestimmen zu können. Die Entwicklung von *Stock et al.* geht darauf zurück, dass in einem hermetisch abgeriegelten Gefäß, welches mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Dieses ist

beispielsweise mit einem Quecksilbermanometer verbunden (Stock et al. 1921). So führt eine Temperaturänderung demnach zu einer Änderung des Dampfdrucks der Flüssigkeit. Die Genauigkeit der Temperaturmessung wächst mit steigendem Dampfdruck.

2.2.2 Dynamische Methoden (Siedemethode)

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verfahren der statischen Methode, wird bei den dynamischen Methoden die Temperatur bei einem konstanten Druck gemessen, bei der die zu untersuchende Substanz siedet. Hierbei wird der Dampfdruck der Flüssigkeit oder des Feststoffs im thermischen Gleichgewicht mithilfe eines indifferenten Gases (Luft, He, N₂) auf ein Manometer übertragen, welches die Temperatur der Umgebung aufweist.

Ebullioskop

Ein konkretes Verfahren aus dem Bereich der dynamischen Methoden stellt die Messung des Dampfdrucks durch die Bestimmung der Siedetemperatur unter verminderten Druck in einem Ebullioskop dar. In der Anordnung nach *Weber und Dreyer*, welche in Abb. 2.6 schematisch dargestellt ist, können Siedetemperaturen in einem Druckbereich zwischen 50 und 760 Torr gemessen werden. Die wesentlichen Bestandteile der Apparatur bilden dabei das Ebullioskop, in dem ein Thermometer eingehängt ist, ein Manometer, eine entsprechende Vakuumpumpe sowie ein Kolben zur Herstellung eines Puffervolumens. Sicherheitshalber wird zwischen Ebullioskop und Vakuumapparatur eine Kühlfalle zwischen geschaltet. Durch die besondere Bauweise umspülen die aufsteigenden Dämpfe der zu untersuchenden Substanz (Flüssigkeit oder Feststoff) das Thermometer. Um ein vollständiges Verdampfen der Flüssigkeit zu verhindern, befindet sich über dem Thermometer ein Kühler.

Zur experimentellen Bestimmung des Dampfdrucks einer Flüssigkeit mithilfe dieser Methode, wird die Apparatur entsprechend der Abb. 2.7 aufgebaut, die Kühlfalle mit einem Trockeneis/Aceton-Gemisch befüllt und die Apparatur auf Dichtigkeit überprüft, indem sie evakuiert wird. Danach wird über den Belüftungshahn 2 ein Druck von etwa 700 Torr in der Apparatur eingestellt. Durch Betätigen des Hahns 1 wird die Flüssigkeit in das Ebullioskop eingesaugt. Anschließend wird nach Einschalten der Heizquelle und des Kühlers die Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Sobald ein konstantes Sieden zu beobachten ist (konstante Tropffrequenz am Kühler) und sich die Temperatur am Thermometer nicht mehr ändert, werden sowohl der Druck als auch die Temperatur exakt bestimmt. Danach wird die

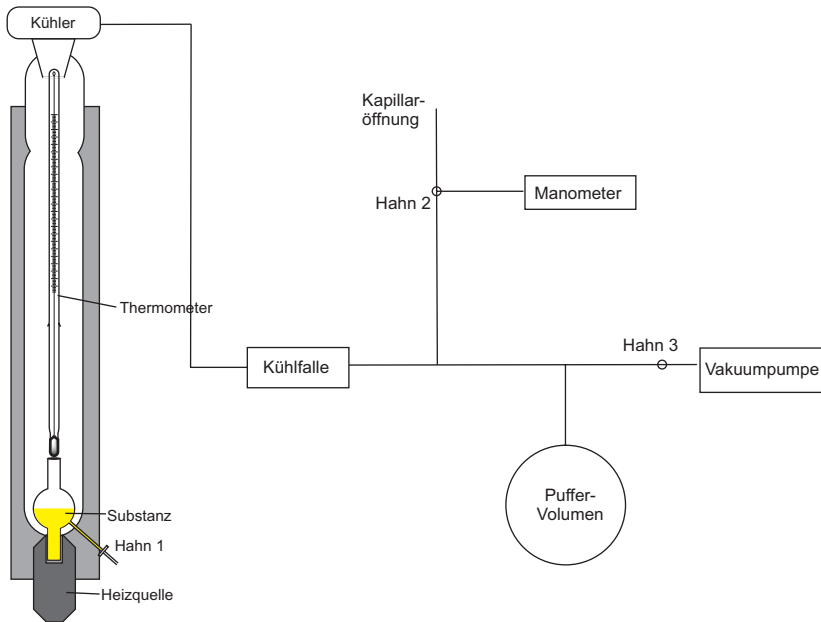


Abb. 2.7 Schematische Darstellung zur Dampfdruckbestimmung mit Hilfe des Ebullioskops. (Eigene Darstellung nach Wolf 1978, S. 155)

Heizquelle ausgeschaltet. Um mehrere Messpunkte bei verschiedenen Temperatur/Druck-Wertepaaren zu erhalten wird der Druck der Apparatur um jeweils 25 bis 50 Torr erniedrigt und der oben beschriebene Vorgang wiederholt.

Eine weitaus einfachere Apparatur kann ebenfalls mit einem Rundkolben mit aufgesetzten Ansatzrohr, in dem das Thermometer befestigt ist und darüber befindlichem Rückflusskühler, realisiert werden. Die Apparatur ist an einer Vakuumanlage mit Manometer und Vakuumpumpe angeschlossen. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird im Rundkolben mit einem Heizpilz erhitzt.

2.2.3 Gassättigungsmethode

Eine weitere Methode aus der Gruppe der Methoden zur Dampfdruckbestimmung stellt die Gassättigungsmethode oder auch Überführungsmethode dar, welche im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Methoden nicht auf die manometrische

Bestimmung des Dampfdrucks der zu untersuchenden Substanz basiert. Vielmehr wird mithilfe eines indifferenten Gases (He, H₂, Luft, N₂) die Substanz durchströmt, um eine Sättigung zu erreichen. Dabei muss die Durchflussrate so eingestellt werden, dass gemäß dem *Dalton'schen* Gesetz, Sättigung erreicht wird. Dies ist zusätzlich notwendig, um den Dampfdruck bei der Temperatur zu berechnen:

$$p_s = \frac{m_s RT}{VM_s} \quad (2.1)$$

Hierbei stellen m_s die Masse der transportierten Probe und V das Volumen des inerten Gases dar, welches mithilfe eines Flussmeters bestimmt worden ist. Die so mitgeführte Gasphase der Untersuchungsflüssigkeit kann mengenmäßig über andere analytische Methoden, beispielsweise Gas-Flüssigkeits-Chromatographie-Analyse, untersucht werden.

2.2.4 Spezielle Methoden

Knudsen-Methode

Aus dem Bereich der spezielleren Methoden sei hier mit der Effusionsmethode noch ein weiteres Verfahren vorgestellt, welches vor allem in der Forschung zur Bestimmung des Dampfdrucks von Feststoffen eingesetzt wird (Bilde et al. 2015).

Im Prinzip handelt es sich um eine zylinderförmige Zelle (auch *Knudsen-Zelle* genannt), welche über eine Öffnung mit einer Vakuumkammer verbunden ist. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 2.8. illustriert.

Wird eine Probe in die Zelle eingeführt, so wird nach Einstellung der Gleichgewichtsbedingung unter temperatur-kontrollierten Bedingungen entweder die Veränderung der Probemasse in Abhängigkeit von der Zeit analytisch erfasst (A) oder die Effusionsrate der Gasphasenmoleküle in der Zelle (B).

Hintergrundinformation

Wussten Sie, dass Effusion die kontrollierte Erzeugung eines Teilchenstrahls eines Gases ist, um die Dynamik von Reaktionen von Stoffen zu untersuchen? Dabei ist es wichtig, dass der Druck des Gases und der Durchmesser der Öffnung so optimal aufeinander abgestimmt sind, dass es zu keinen Stößen der Moleküle beim Durchqueren der Öffnung kommt (Engel und Reid 2009).

Mittels der Knudsen-Masseverlust-Methode (angelsächsisch: *Knudsen mass loss method*) wird die Veränderung der Masse (Δm) in Abhängigkeit von der Zeit t

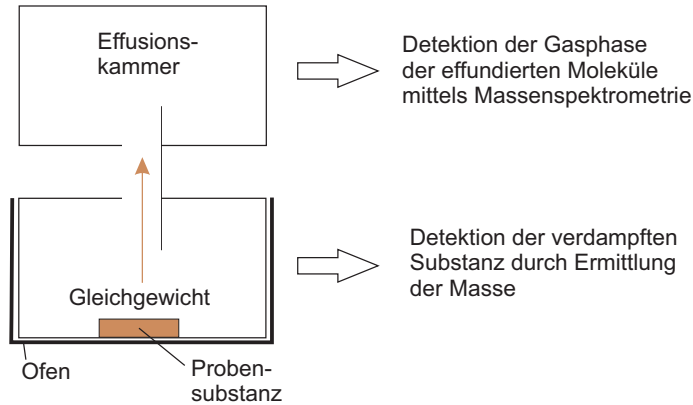


Abb. 2.8 Schematische Darstellung der *Knudsen*-Effusionszelle. (Eigene Darstellung nach Bilde et al. 2015, S. 4122)

ermittelt, indem mit einer Präzision von $\pm 0,1$ mg die Masse vor und nach der Effusion gemessen werden kann. Die Rate des Masseverlust ist demnach proportional dem Dampfdruckunterschied in der Zelle und der Vakuumkammer. Mithilfe der kinetischen Gastheorie kann der Sättigungsdampfdruck p_i^0 der diffundierenden Komponente i ermittelt werden:

$$p_i^0 = \left(\frac{\Delta m}{A_0 \omega_0 t} \right) \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}} \quad (2.2)$$

Dabei stellt A_0 die Fläche der Öffnung dar und ω_0 den sogenannten *Clausing* Wahrscheinlichkeitsfaktor, der von der Geometrie des Systems abhängt. Dieser lässt sich im Speziellen durch folgenden Zusammenhang berechnen:

$$\omega_0 = \left[\frac{3 \cdot l_0}{8 \cdot r_0} + 1 \right]^{-1} \quad (2.3)$$

Hierbei stellen l_0 und r_0 jeweils die Länge und den Radius der Öffnung dar.

Bei der Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie (KEMS) wird die in der Effusionskammer sich ändernde Konzentration der Gasphase massenspektrometrisch erfasst. Dabei stellt die gemessene Intensität die konzentrationsproportionale Größe dar.

Weitere Methoden

In der Literatur sind noch weitaus mehr Methoden bekannt als hier beschrieben worden sind. Eine Auswahl davon ist in Tab. 2.1 dargestellt. Im Speziellen wurden diese Methoden entwickelt einerseits zur Bestimmung von sehr kleinen Dampfdrücken andererseits zugeschnitten auf die individuellen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen.

Tab. 2.1 Tabellarische Übersicht zu den speziellen Methoden. (Für genaueren Überblick siehe Kienitz 1955)

Spezielle Methoden für mittlere und kleine Dampfdrücke	Spezielle Methoden für sehr kleine Dampfdrücke
Wägemethode	<i>Hickmann</i> 'sche Methode
Differentialmanometer-Methode	<i>McLeod</i> -Manometer-Methode
Trennrohr-Methode für aggressive Substanzen	Thermomolekulare Druckeffekt-Methode für sehr kleine Drücke bei tiefen Temperaturen
Vergleichsmethode (Bremer-Frowein-Tensiometer)	Verdampfungsgeschwindigkeitsmethode
	Gaskinetische Methode

Verdampfungsgleichgewicht und Dampfdruck

Grundlagen, Methoden und Anwendungen

Schulze, M.; Seidel, P.

2018, VIII, 52 S. 21 Abb., Softcover

ISBN: 978-3-658-19862-6