

rakter. Die säkularen kosmischen Evolutionen werden durch Vorgänge in den Atomkernen mit größerenordnungsmäßig anderen Energieumsätzen bestimmt. Und die Nernstsche Hypothese von der Entstehung der Atome aus dem Äther beschreibt schließlich eine noch tiefere dritte Stufe des Weltprozesses. Durch diese Setzung erhält die Gesamtheit der erkennbaren Welt gegenüber der ungeheuren Größe der Nullpunktssenergie des Äthers gewissermaßen den Charakter eines Oberflächenphänomens.

[A. 94.]

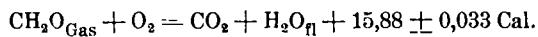
## Untersuchungen über Formaldehyd.

Von H. v. WARTENBERG, A. MUCHLINSKI und G. RIEDLER  
Anorganisch-chemisches Institut, Technische Hochschule  
Danzig.

### I. Wärmetönungen.

§ 1. Von den verschiedenen Formaldehydmodifikationen ist direkt nur bestimmt die Verbrennungswärme eines nicht näher definierten Paraformaldehydes von Delépine<sup>1)</sup>. Derselbe<sup>2)</sup> maß auch die Bildungswärme des gasförmigen Aldehydes aus den Elementen auf dem Umwege über die Hexamethylentetraminbildung, natürlich sehr ungenau, zu 25 400 Cal. Es erschien daher wünschenswert, bei unserer jetzt wesentlich besseren Kenntnis der Modifikationen<sup>3)</sup>, die Verbrennungswärme gut definierter Präparate von Formaldehydgas, Paraformaldehyd und Trioxymethylen zu bestimmen.

§ 2. Das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Gas, gebildet durch Verdampfung von Paraformaldehyd besteht bei 224° aus einfachen Molekülen<sup>4)</sup>, polymerisiert sich aber ziemlich rasch. Immerhin verläuft dieser Vorgang so träge, daß man leicht beim Erhitzen eines Präparates mit 7% Wasser in einem Glasrohr und Durchleiten des Dampfes durch eine 1 m lange Glasspirale das Gas am Ende anzünden kann, ohne daß sich in der Spirale nennenswerte Polymerisationsprodukte ausscheiden. Die Bestimmung der Verbrennungswärme konnte deshalb so erfolgen, daß in das elektrisch mit geeichten Westoninstrumenten auf 1% geeichte Calorimeter von etwa 1000 g Wasserwert eine Glasbirne von etwa 200 ccm gestellt wurde mit einer Aluminiumrohrspirale von 1 m Länge zum Abzug der Verbrennungsgase. In die Birne ragten von oben zwei Funkendrähte, ein Zuführungsrohr für Sauerstoff und ein Quarzröhrenchen, aus dem das Gas brannte. Das Gas wurde durch Überstülpfen eines kleinen passend vorgeheizten elektrischen Ofens im geeigneten Moment entwickelt, so daß es sich an dem Funken entzündete. Die Verbrennungsgase wurden abgesaugt durch zwei Chlorcalciumröhren und drei gewogene Natronkalkröhren, deren Gewichtszunahme die verbrannte Formaldehydmenge ergab. Die Funkenwärme, die nur 0,002 °/min Temperatursteigerung ausmachte, wurde berücksichtigt. Die höchste Gangkorrektion betrug 0,02°. Acht Versuche ergaben so bei Mengen von etwa 0,4 g Kohlendioxyd und Temperaturerhöhungen von 1,2° (bei konstantem Druck)



Der Hauptteil des Wassers kondensierte sich im Calorimeter. Die durch die etwa 2,51 Sauerstoff pro Versuch mitgeführten Wassermengen beeinflußten die Wärmetönungen um weniger als 1%.

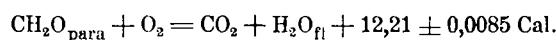
<sup>1)</sup> Delépine, C. R. 124, 1527 [1897].

<sup>2)</sup> Delépine, C. R. 124, 816<sup>1/2</sup> [1897].

<sup>3)</sup> Auerbach, Studien über Formaldehyd. Arbeiten an dem Kaiserl. Gesundheitsamt. Verl. J. Springer. Bd. XXII, H. 3, (1907); Bd. XXVII, H. 1 (1907).

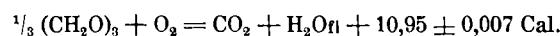
<sup>4)</sup> Auerbach, l. c. S. 4.

§ 3. Konzentrierte Formaldehydlösung wurde eingedampft, bis die Masse beim Erkalten einheitlich erstarrte, mehrere Tage im Vakuumexsikkator getrocknet, wobei ein in warmem Wasser völlig löslicher Paraformaldehyd resultierte, dessen Elementaranalyse einen Wassergehalt von 5,4% ergab. Die Substanz wurde in Collodiumsäckchen bei 40 Atm. in der Berthelotschen Bombe verbrannt. Der Wasserwert des Calorimeters wurde mit Benzoesäure (1 g = 6325 Cal.)<sup>5)</sup> bestimmt. Die Verbrennungswärme des Collodiums, sowie die des Zünddrahtes wurden natürlich gesondert gemessen. Die Temperaturerhöhungen durch 0,3–0,6 g wasserfreier Substanz betrugen etwa 0,6–1,2°, die Gangkorrekturen höchstens 0,07°. Neun Verbrennungen in Paraformaldehyd ergaben so



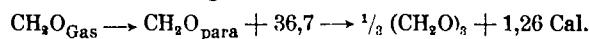
während Delépine 12,08 Cal. fand.

§ 4. Nach den umfangreichen Studien Auerbachs ist von den vielen Polymeren einzige das α-Tioxymethylen in seiner Molekulargröße streng definiert. Seine Darstellung erfolgt durch Sublimation des technischen Tioxymethylen mit sehr bescheidener Ausbeute. Sie ließ sich auf 3% dadurch verbessern, daß die Substanz bei 120–130° mit etwas Paraffinöl überschichtet und im Stickstoffstrom in Eiswasser sublimiert wurde. Die Lösung wurde destilliert, wobei sich gleich anfangs die charakteristischen Nadeln des Tioxymethylen abschieden, die durch Schütteln mit Äther extrahiert wurden, nachdem vorher mit Natriumsulfit das Formaldehyd gebunden war. Nach nochmaligem Umkristallisieren in Äther war die Substanz rein. Sie roch angenehm chloroformartig und schmolz bei 63°. Wegen seines hohen Dampfdruckes mußte es in Gelatinekapseln verbrannt werden, von welchen gleich schwere Exemplare sofort nach jeder nach jeder Verbrennung für sich verbrannt wurden, um die Variationen durch die Hygrokopizität auszuschalten. Zwei Verbrennungen ergaben so



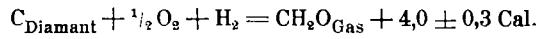
Das Delépine-sche Tioxymethylen mit 12,29 Cal. ist nicht identisch mit der hier untersuchten Substanz, sondern ein Gemisch von Polymeren. Die Sublimationswärme des α-Tioxymethylen, aus den Dampfdrucken berechnet, beträgt nach Auerbach<sup>6)</sup> für  $\frac{1}{3}$  Molekül 4210 cal.

### Die Umwandlungswärmen



sind in der ersten Stufe sehr erheblich und entsprechen der Beobachtung, daß sich bei –20° verflüssigtes Gas unter knatterndem Geräusch polymerisiert. Durch ihre Größe beeinflussen sie ganz erheblich die im folgenden zu behandelnden Versuche zur Synthese des Formaldehyds aus verschiedenen einfachen Verbindungen, bei deren theoretischer Behandlung man bisher nur die Delépine-sche Bildungswärme zugrunde legen konnte.

§ 5. Mit den Roth-schen<sup>7)</sup> Bildungswärmern von Kohlendioxyd aus Diamant und Wasser (flüssig) 94,430 und 68,380 Cal. folgen in Calorien für den künftighin allein in Betracht kommenden gasförmigen Formaldehyd (alles bei konstantem Druck)



gegenüber dem Delépine-schen Werte von 25,4.

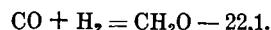
<sup>5)</sup> Landolf-Börnstein, Tabellen. V. Aufl., 1625.

<sup>6)</sup> Auerbach, II, 44. Sonderdruck. J. Springer.

<sup>7)</sup> Roth, Landolf-Börnstein. V. Aufl., 1587.

## II. Synthetische Versuche.

§ 6. Mit der Bildungswärme des Kohlenoxyds aus Diamant von 26,1 Cal. folgt aus 1



Die Bildung ist also stark endotherm, während man sie bisher als ganz unbedeutend endotherm ( $-0,7$ ) betrachtete. Es ist demnach schon ohne weiteres klar, daß trotz der Kondensation um 1 Molekül rein thermisch erst bei Temperaturen Formaldehyd im Gleichgewicht zu erwarten ist, wo er längst instabil in andere Produkte zerfällt. Nicht ausgeschlossen war es dagegen, die Synthese mit stillen elektrischen Entladungen zu versuchen, die bei dem ähnlichen Falle des Ozons so günstige Resultate ergeben hat. In der Tat existieren auch eine ganze Reihe von Arbeiten, bei denen unter langem Durchgang stiller Entladungen durch kleine abgeschlossene Gasmengen Formaldehyd in polymerer Form nachgewiesen ist<sup>8)</sup>. Wir ließen nun ein in einer kleinen Bombe komprimiertes äquivalentes Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff unter den verschiedensten Bedingungen durch Ozonapparate strömen, welche mit größeren Induktorien oder Transformatoren von einer Hochfrequenzmaschine (10 000 Perioden) unter Messung der Spannung (5—9000 Volt) betrieben wurden. Nachgewiesen wurde der Formaldehyd mit essigsaurer Anilin. Da die Versuchsdauern bis 20 Minuten betragen, und die Gasströmungsgeschwindigkeit von 30—500 ccm/min wechselte, hätte somit leicht der Nachweis von gebildetem Formaldehyd bei einigermaßen starker Bildung erfolgen können.

Variert wurde der Druck: 1—30 Atm. in Apparaten, die zu Ozonuntersuchungen gedient haben<sup>9)</sup>,  $\frac{1}{2}$ —1 Atm. in gewöhnlichen Glasapparaten mit 1 mm Dicke des Entladungsraumes.

Temperatur: 0—100°.

Außer bei 100° konnten stets Spuren von Formaldehyd nachgewiesen werden. Da es nun nahe lag, daß ebenso wie bei der Einwirkung von Entladungen auf Ozon, Ammoniak, Kohlendioxyd eine Art Gleichgewicht besteht, indem das kompliziertere Molekül nur bis zu gewissen Konzentrationen auftreten kann, um dann durch die Entladungen zerstört zu werden, daß also auch hier das „Gleichgewicht“ ganz auf der CO+H<sub>2</sub>-Seite liege, wurde Wasserstoff, der mit Formaldehyddämpfen beladen war, durch ein Ozonrohr gesandt. Der Wasserstoff strömt bei 10° durch eine mit Paraformaldehyd beschickte Flasche, wobei er sich, wie sich aus dem Gewichtsverlust der Flasche und dem Gasvolumen ergab, bis zu einer Konzentration von 0,5 mgr/l mit Formaldehyd belud. Ohne Erregung des Ozonrohres genügten wenige Minuten, um eine kräftige Formaldehydreaktion in vorgelegtem Wasser herbeizuführen, das mit Phenylhydrazinchlorhydrat und einigen Tropfen Schwefelsäure<sup>10)</sup> versetzt wurde, während nach Erregung die Reaktion ausblieb. In der Tat wird also Formaldehyd durch die Entladungen praktisch völlig zerstört, oder das „Gleichgewicht“ liegt völlig auf der CO+H<sub>2</sub>-Seite.

§ 7. Da zu Beginn noch mit einer viel größeren Bildungswärme des Formaldehyds unter Unterschätzung der Polymerisationswärme gerechnet wurde, wurden auch Versuche angestellt mit einer kleinen 30 ccm fassenden Stahlbombe, welche mit Ni(CO)<sub>4</sub> gesättigtes Xylol ent-

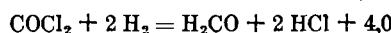
<sup>8)</sup> Losanitsch, B. 30, 136 [1897]; Loeb, Z. Elektroch. 11, 750 [1905], 12, 283 [1906]; Ruff, Z. Elektroch. 12, 413 [1906]; Bach, C. R. 126, 479 [1898]; De Heuptine, Bull. Ac. Roy. Bel. 34, 136 [1897]; Chapman, Journ. Chem. Soc. Lond. 87, 916 [1905]; Berthelot, C. R. 126, 609 [1898].

<sup>9)</sup> v. Wartenberg u. Mair, Z. Elektroch. 19, 879 [1913].

<sup>10)</sup> Pilhasy, Journ. Am. Soc. 22, 132.

hielt, und in welche bei 30 Atm. ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff eingepreßt wurde. Nach dreistündigem Stehen bei 100° ließ sich aber keine Spur von Formaldehyd nachweisen, was jetzt in Anbetracht der durch die neue Wärmetönung veränderten Gleichgewichtslage einleuchtend ist.

§ 8. Setzt man die Bildungswärme von 1 Mol Kohlenoxyd zu 44, die von Chlorwasserstoff zu 22, so erhält man:



Wie die Berechnung nach dem Nernstischen Wärmetheorem ergibt, lassen sich aus diesen billigen Augangprodukten praktisch brauchbare Gleichgewichtskonzentrationen erwarten. Setzt man die aus 1 COCl<sub>2</sub> gebildeten H<sub>2</sub>CO-Drucke gleich x, so wird die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{x^3}{2(1-x)^3} \text{ und damit nach der Näherungsgleichung:}$$

$$\log \frac{x}{1-x} = \frac{292}{T} + 0,8$$

wobei die Unsicherheit durch die Wärmetönung und chemischen Konstanten sehr groß wird. Dies gibt für den Umsetzungsgrad des COCl<sub>2</sub>:

°C	x %
100	97
400	94

Höhere Temperaturen kommen wegen der steigenden Instabilität des Kohlenoxychlorids und Formaldehyds kaum in Frage.

Zur experimentellen Untersuchung wurde Phosgen aus 45%igem Oleum und Tetrachlorkohlenstoff unter Erwärmung am Rückflußkühler entwickelt, mit Schwefelsäure gewaschen und fraktioniert und in gekühlten Glassbomben mit Rossig nol ventil kondensiert. Das entnommene Gas wurde mit einem Strömungsmesser (Drosselmanometer) gemessen, mit ebenso gemessenem Wasserstoff gemischt und durch Glasröhren im Aluminiumblock geleitet und schließlich durch Wasser geleitet, und der Formaldehyd mit alkalischer Jodlösung nach Romyn titriert. In den Glasröhren wurden Katalysatoren erwärmt, und zwar mit negativem Erfolg: Kuprochlorid auf Ton, Chromochlorid (durch Reduktion von CrCl<sub>3</sub>), Vanadinchloride; mit positivem Erfolg: Palladium auf Bimsstein, Vanadiumcarbid, Nickel auf Bimstein.

Die Gasmischung mit bis zu fünfzehnfachem Wasserstoffüberschuß wurde mit 20—80 ccm/min durchgetrieben bei Temperaturen von 300—450°. Die Ausbeuten, bezogen auf angewandtes Phosgen, bewegten sich günstigstens von 0,5—2 % unabhängig von der Temperatur. Bei höheren Temperaturen sank die Ausbeute stark. Von der Erwägung ausgehend, daß sich vielleicht intermedial Ameisensäurechlorid, HCOCl, bilde, dessen Zerfall durch Überschuß an Chlorwasserstoff verzögert würde, wurde durch ein drittes Rohr Chlorwasserstoff beigemischt, und damit in der Tat die Ausbeute verdoppelt bei 370—420° (Nickel). Die beste Ausbeute betrug mit fünfzehnfachem Wasserstoffüberschuß mit Nickel auf Bimsstein bei 300° 3,6 %, während der Hauptteil des Phosgens, wie besonders nachgewiesen wurde, in Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff verwandelt wurde.

§ 9. Die Oxydation des Methans mit Luft ist wiederholt zur Formaldehydbildung versucht worden, aber wie die sehr ausführliche Arbeit von Berlin und Fischer<sup>11)</sup> zeigt, nicht erfolgversprechend, da bestenfalls 6 % Ausbeute bezogen auf Methan erzielt wurden. Bevor diese Arbeit erschien, untersuchten wir die Oxydation mit Ozon, da nach Hauser und Herzfeld<sup>12)</sup> auf diese Weise

<sup>11)</sup> Berlin u. Fischer, Z. ang Ch. 36, 297 [1928].

<sup>12)</sup> Hauser u. Herzfeld, B. 45, 3575 [1912].

Methan quantitativ in Formaldehyd umgewandelt werden sollte, was wir nicht bestätigen konnten. Inzwischen erschien auch eine Arbeit von Wheeler<sup>13)</sup>), der nur spurenweise Formaldehydbildung fand zwischen 100 und 400°. Als Katalysatoren benutzte er nur die ozonzerstörenden NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt-Asbest.

Bei unseren Versuchen wurde Ozon aus Luft mit rund 30 g/cbm Ozon mit Methan zusammen erhitzt, das aus Aluminiumcarbid gewonnen und mit Brom und Alkali gewaschen war. Die Gasmenge wurde mit geeichten Strömungsmessern gemessen, und der Formaldehyd nach Romijn mit Jod titriert. 1 ccm  $\frac{1}{10}$  n.-Jodlösung entspricht 1,5 mg CH<sub>2</sub>O. Da sich schon bei den Vorversuchen herausstellte, daß eine Reaktion erst bei 300—400° stattfand, wo der Formaldehyd schon instabil ist, und sich außerdem ein Hyperoxyd nebelartig niederschlug [das Hexaoxymethylenhyperoxyd von Legler<sup>14)</sup>], wurde die Apparatur so gestaltet, daß die geheizten Gase durch Kapillaren rasch aus dem Erhitzungsraum abgeleitet wurden. Sie wurden dann in Wasser absorbiert, und die Lösung vor dem Titrieren am Rückflußkühler mit Silberpulver gekocht zur Zerstörung des Hyperoxydes. Da leere Glasröhren nur schwache Reaktionen gaben, wurde gleich nach Katalysatoren gesucht. Dabei wirkten bei 300—400°:

nicht: MnO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, Fe, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn, UO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

schwach: MoO<sub>3</sub>, WoO<sub>3</sub>, Mn(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Pt, die Chromate von Sr, Ba, K, Zn, Cu, Mn, Co, Vanadate von Pb, Ba, Cu, Zn, Wolframate von Pb, Cu, Ag;

gut: Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und PbCrO<sub>4</sub>.

Ein Zusatz von Schwefeltrioxyd zum Methan, der bei Berlin günstig gewirkt hatte, war ohne Einfluß. Die weiteren Versuche wurden deshalb mit Bleichromat eingestellt, und in den weitesten Grenzen die Mischungsverhältnisse der Gase, Strömungsgeschwindigkeit und die Schichtlänge und Oberfläche des Katalysators neben der Temperatur variiert. Wie durch wiederholte Gasanalysen nachgewiesen wurde, entstand nie Kohlendioxyd oder Kohlenmonoxyd, sondern der Hauptteil des Methans entwickelte unverändert. Die günstigste Ausbeute wurde bei etwa 60 Versuchen erzielt bei 650° mit 111 Gasgemisch per Stunde in einem 2 cm weiten Rohr mit 9 cm langer Katalysatorsschicht bei einem Gasverhältnis von O<sub>3</sub>:CH<sub>4</sub> = 1:1,3 mit 15 % Ausbeute an Formaldehyd bezogen auf das wertvollere Ozon und 2 % bezogen auf das Methan. Von 400—650° stieg die Ausbeute langsam an, um über 650° steil auf 0 herabzufallen.

Zum Schluß möchten wir nicht unterlassen, der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation unseres Dank auszusprechen für die Mittel, welche sie für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt hat.

#### Zusammenfassung.

Es wurde die Verbrennungswärme von gasförmigem Formaldehyd, Paraformaldehyd und  $\alpha$ -Trioxytmethylen neu bestimmt, und damit die Bildungswärme und die Umwandlungswärmen der verschiedenen Modifikationen berechnet (§ 1—5). Es wurden Versuche zur Synthese von Formaldehyd angestellt unter Verwendung der Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Kohlenoxyd und Wasserstoff (§ 6), der Reduktion von Phosgen mit Wasserstoff (§ 8), der Oxydation von Methan mit Ozon (§ 9). Diese Versuche gaben trotz ausgedehnter Variationen kein befriedigendes Resultat. [A. 55.]

<sup>13)</sup> Wheeler, Journ. Chem. Soc. Lond. 41, B 31 [1922].

<sup>14)</sup> Legler, Ber. 18, 3347.

#### Zur Bestimmung der Gasdichte.

Von F. POLLITZER, Höllriegelskreuth b. München.

Wenn bei gasanalytischen Arbeiten im Laboratorium oder im Betrieb eine Bestimmung der Gasdichte ausgeführt werden soll, so wird fast stets die Ausströmungsmethode von Bunsen benutzt, und in der Regel der Apparat von Schilling zu diesem Zweck verwendet. Man kann wohl nicht behaupten, daß die Bevorzugung dieses Apparates wie der Methode überhaupt auf besondere Vorzüge derselben begründet sei. Die Zeit, die erforderlich ist, um einen sicheren Wert zu erhalten, ist einschließlich der Eichungen des Apparates mit Luft (die jedesmal wiederholt werden muß, wenn durch Unachtsamkeit Flüssigkeit herausspritzt) nicht unerheblich. Die für die Messung notwendige Gasmenge beträgt mehrere Liter, und die Genauigkeit der Bestimmung ist durch verschiedene Umstände beschränkt. Verwendet man Wasser als Sperrflüssigkeit, so gibt die Löslichkeit von Gasen in demselben leicht Anlaß zu einer Verunreinigung des Gases, außerdem bedingt der Dampfdruck des Wassers eine Korrektur. Ersetzt man das Wasser durch Paraffinöl, so muß man wegen dessen Zähflüssigkeit nach jeder Füllung einige Minuten warten, um die in den Wänden hängende Flüssigkeit zusammenfließen zu lassen. Die Notwendigkeit, eine Stoppuhr zu verwenden, ist, besonders in technischen Betrieben, eine sehr wenig erwünschte und mitunter kostspielige Beigabe. Schließlich gilt auch theoretisch die Proportionalität zwischen Dichte und Quadrat der Ausströmzeit nicht streng.

Als mit der vor etwa 11 Jahren beginnenden industriellen Gewinnung von Edelgasen ein Bedürfnis nach einer einfachen, rasch und sicher auszuführenden Bestimmung der Dichten dieser Gase als dem gegebenen Hilfsmittel zu deren Gehaltsbestimmung hervortrat, habe ich aus den angeführten Gründen auf die Ausströmungsmethode verzichtet und statt dessen eine wesentlich bequemere Methode zur Anwendung gebracht, nämlich die direkte Bestimmung des Gewichtsunterschiedes einer senkrechten Gassäule bestimmter Höhe gegen eine ebenso lange Säule eines Vergleichsgases (Luft). Das Prinzip dieser in der physikalischen Literatur mehrfach beschriebenen Methode<sup>1)</sup> ist alt, und es bedarf nur geringer Abänderungen, um sie den Bedürfnissen der technischen Gasanalyse vollkommen anzupassen. Trotzdem ist sie in den meisten Laboratorien unbekannt<sup>2)</sup>. Es dürfte daher nicht überflüssig sein, erneut auf die Vorzüge der Methode hinzuweisen und durch Beschreibung einer für die Praxis geeigneten Ausführungsform Anregung zu ihrer häufigeren Anwendung zu geben.

Füllt man eine von zwei senkrechten, oben offenen Röhren gleicher Länge mit dem zu untersuchenden Gas, die zweite mit einem Vergleichsgas, als welches zunächst Luft angenommen wird, und verbindet man die unteren freien Enden der Rohre mit den beiden Schenkeln eines empfindlichen Manometers, so wirkt in dem einen Schenkel das Gewicht der Gassäule, in dem zweiten das der Luftsäule. Sorgt man dafür, daß die Temperatur in beiden Gassäulen gleich ist und auf den oberen Enden

<sup>1)</sup> O. Recknagel, Wied. Ann. 2, 291 [1877]; M. Toepler, ebenda 57, 311 [1896].

<sup>2)</sup> Für technische Gasdichtebestimmungen wird die Methode mitunter in etwas unvollkommener Weise in Verbindung mit registrierenden Manometern angewandt. Vgl. z. B. Journ. Gasbel. 67, 233 [1924].