Über die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und salpetriger Säure.

Von

L. Vanino und **A. Schinner.**

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.)

Schon vor einigen Jahren hat der eine von uns[1]) gezeigt, dass Salpetersäure und Formaldehyd unter Bildung von Stickstoffdioxyd, beziehungsweise Stickstoff, in Reaktion treten. Versetzt man eine Nitritlösung mit Formaldehyd, so tritt nach dem Ansäuern ebenfalls eine lebhafte Wechselwirkung ein, das Reaktionsprodukt jedoch ist nicht Stickoxyd, sondern Stickstoff.

Die Reaktion, welche sich durch folgende Gleichung

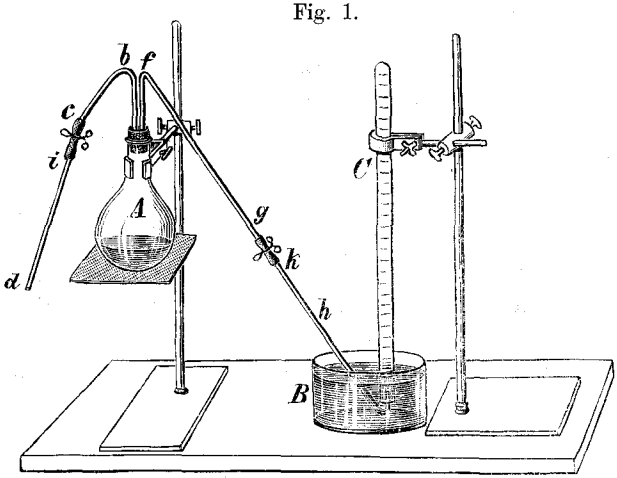
$$4\,HNO_2 + 3\,HC\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} = 3\,CO_2 + 5\,H_2O + 4\,N$$

darstellen lässt, verläuft, wie unsere Versuche ergaben, bei Überschuss von Formaldehyd in bezug auf die Stickstoffentwicklung quantitativ.

Zur Ausführung der Reaktion kann man ein Azotometer oder den Apparat[2]) benutzen, welchen man zur gasometrischen Bestimmung der Salpetersäure in Kaliumnitrat verwendet.

Zu diesem Zweck versieht man ein mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenes Kölbchen (siehe Figur 1) von 200 *ccm*

Fig. 1.



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **32**, 1392 (1899).
[2]) Siehe F. Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **6**, 1042 (1873).

Inhalt mit den beiden gebogenen Röhren b c und f g. Die feine Spitze von b c ragt nicht unterhalb des Stopfens heraus. Die Röhren sind bei c und g mit den Röhren i d und k h durch enge Kautschukschläuche verbunden und durch Klemmschrauben verschliessbar. Ein über das Ende von k h gezogener Kautschukschlauch schützt das Rohr vor dem Zerbrechen. Die Glaswanne B und das in $^1/_{10}$ *ccm* geteilte Eudiometer C sind beide mit ausgekochter Kalilauge vom spezifischen Gewicht 1,23 gefüllt.

Das im Exsikkator getrocknete Natriumnitrit (höchstens 0,25 *g*) wird in das Kölbchen A gewogen, in Wasser gelöst und durch Kochen bei offenen Röhren die atmosphärische Luft durch die Wasserdämpfe verdrängt. Nach einiger Zeit bringt man das Ende von k h in die Kalilauge, so dass die Wasserdämpfe durch dieselbe entweichen müssen. Hat man lange genug gekocht, so steigt die Kalilauge beim Zusammendrücken des Schlauches bei g durch die Klemmschraube schnell in die Röhre k h. Dann lässt man die Wasserdämpfe durch das Rohr d i entweichen, bis der Kolbeninhalt etwa 25 *ccm* beträgt. Hierauf füllt man durch Zusammendrücken des Schlauches mittels der Klemmschraube bei c das Rohr d i mit Wasser und bringt das mit Kalilauge gefüllte Eudiometer über die Öffnung von k h. Gibt sich durch Zusammenziehen der Schläuche bei g und c die Bildung eines Vakuums zu erkennen, so lässt man durch d i Formaldehyd in geringem Überschuss und dann Salzsäure zufliessen. Der durch Titration ermittelte Gehalt der angewandten Formaldehydlösung betrug 0,189 %. Hierauf erwärmt man mit der Bunsenflamme vorsichtig, bis die Schläuche bei g und c sich blähen und treibt nach dem Öffnen des Quetschhahnes bei g den entwickelten Stickstoff in das Eudiometer, bis das Volumen des Gases sich nicht mehr vermehrt und nur mehr Salzsäure überdestilliert, was sich durch ein knatterndes Geräusch infolge der raschen Absorption durch die Kalilauge zu erkennen gibt. Bei stärkerem Erhitzen, besonders bei Anwendung von überschüssigem Formaldehyd konnten wir die Bildung geringer Mengen von Wasserstoffgas [1]) durch Verbrennung des Gases in der Explosionspipette nachweisen.

Nachdem man die Kalilauge abgekühlt hat misst man ihre Temperatur, notiert den reduzierten Barometerstand und liest das Volumen

[1]) Siehe Nef, Liebig's Annalen **298**, 303 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **20**, 145.

des Gases ab. Das Gewicht des entwickelten Stickstoffes berechnet sich nach der Formel

$$g = \frac{V\,(b - k)\,g_n}{760\,(1 + 0{,}00367\,.\,t)}$$

wenn g = Gewicht für Stickstoff in *g*,
g_n = 1 *ccm* Stickstoff = 0,00125 *g*,
V. = Volumen des Stickstoffes in Kubikzentimetern,
b = reduzierter Barometerstand,
k = Spannkraft der Kalilauge in Millimetern,
t = Temperatur der Kalilauge.

Tabelle für die Spannkraft der Kalilauge nach U. Kreusler[1]).

Temperatur-grad	Spannkraft der KOH in *mm*	Temperatur-grad	Spannkraft der KOH in *mm*	Temperatur-grad	Spannkraft der KOH in *mm*
10	6,19	16	9,13	22	13,70
11	6,58	17	9,77	23	14,62
12	7,02	18	10,47	24	15,60
13	7,48	19	11,20	25	16,65
14	7,99	20	11,97		
15	8,53	21	12,80		

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

Nr.	Angew. $NaNO_2$ in *g*	Temp. Grad	Barom. (reduz.) in *mm*	Entwickeltes Gasvolumen *ccm*	Stickstoff in *g* berechnet	Stickstoff in *g* gefunden	Gefundenes $NaNO_2$ *g*
1	0,1938	23	722,0	38.50	0,03934	0,04131	0,1970
2	0,2109	22,5	721,8	39,95	0,04281	0,04284	0,2110
3	0,1642	18,2	720,0	31,15	0,03333	0,03409	0,1679
4	0,1831	22	720,8	34,60	0,03727	0,03723	0,1834
5	0,2479	17	722,8	45,56	0,05033	0,05029	0,2477
6	0,2010	20	719,5	37,65	0,04081	0,04082	0,2011

Anschliessend daran versuchten wir auch umgekehrt Formaldehyd zu bestimmen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Reaktion nur dann zu Stickstoff führt, wenn Formaldehyd im Überschuss vorhanden ist. Sie ist daher zu letzterem Zweck nicht brauchbar. Ferner möchten wir noch bemerken, dass das sogenannte Fischer'sche Salz ebenfalls, jedoch nur beim Erwärmen, Stickstoff liefert.

[1]) Siehe Einführung in die Stöchiometrie von Dr. J. Biehringer, S. 147, Braunschweig 1900.

I. Gewicht eines Kubikzentimeters Stickstoff in Milligrammen

für einen Barometerstand von 700—770 *mm* und eine Temperatur von 10—25°, wenn Stickstoff über Kalilauge aufgefangen wird.

Werte von $\frac{(b - k) \cdot 1{,}2506}{760\,(1 + 0{,}00367 \cdot t)}$, wenn k = Spannkraft der Kalilauge nach U. Kreusler.

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10—12° abgelesen wurde, 1 *mm*, bei 13—19° 2 *mm* und 19—25° 3 *mm* in Abzug zur Reduktion auf 0°.

Barometerstand in *mm*	10° C. *mg*	11° C. *mg*	12° C. *mg*	13° C. *mg*	14° C. *mg*	15° C. *mg*	16° C. *mg*	17° C. *mg*	18° C. *mg*	19° C. *mg*	20° C. *mg*	21° C. *mg*	22° C. *mg*	23° C. *mg*	24° C. *mg*	25° C. *mg*	Barometerstand in *mm*
700	1,1013	1,0968	1,0923	1,0877	1,0832	1,0785	1,0738	1,0698	1,0644	1,0596	1,0552	1,0499	1,0449	1,0399	1,0351	1,0300	700
702	1,1045	1,1000	1,0954	1,0908	1,0863	1,0816	1,0769	1,0729	1,0675	1,0627	1,0582	1,0530	1,0480	1,0430	1,0382	1,0330	702
704	1,1076	1,1032	1,0986	1,0939	1,0894	1,0847	1,0800	1,0760	1,0706	1,0658	1,0613	1,0561	1,0511	1,0461	1,0412	1,0361	704
706	1,1108	1,1063	1,1017	1,0971	1,0926	1,0878	1,0831	1,0791	1,0737	1,0688	1,0644	1,0591	1,0541	1,0491	1,0442	1,0391	706
708	1,1140	1,1095	1,1049	1,1002	1,0957	1,0910	1,0862	1,0822	1,0767	1,0719	1,0674	1,0622	1,0572	1,0522	1,0472	1,0421	708
710	1,1172	1,1126	1,1080	1,1034	1,0988	1,0941	1,0893	1,0853	1,0798	1,0750	1,0705	1,0652	1,0602	1,0552	1,0502	1,0451	710
712	1,1203	1,1158	1,1112	1,1065	1,1020	1,0972	1,0924	1,0884	1,0829	1,0780	1,0736	1,0683	1,0633	1,0582	1,0532	1,0481	712
714	1,1235	1,1190	1,1143	1,1097	1,1051	1,1004	1,0956	1,0915	1,0860	1,0811	1,0767	1,0713	1,0663	1,0613	1,0563	1,0511	714
716	1,1267	1,1222	1,1175	1,1128	1,1082	1,1035	1,0987	1,0946	1,0891	1,0842	1,0797	1,0744	1,0693	1,0643	1,0593	1,0542	716
718	1,1299	1,1253	1,1206	1,1160	1,1114	1,1066	1,1018	1,0977	1,0922	1,0873	1,0828	1,0774	1,0724	1,0674	1,0623	1,0572	718
720	1,1329	1,1285	1,1238	1,1190	1,1145	1,1097	1,1049	1,1008	1,0953	1,0904	1,0858	1,0805	1,0754	1,0704	1,0653	1,0602	720
722	1,1362	1,1316	1,1270	1,1222	1,1176	1,1128	1,1080	1,1039	1,0983	1,0934	1,0889	1,0835	1,0785	1,0735	1,0684	1,0632	722
724	1,1394	1,1348	1,1301	1,1254	1,1207	1,1160	1,1111	1,1070	1,1014	1,0965	1,0920	1,0866	1,0815	1,0765	1,0714	1,0662	724
726	1,1426	1,1380	1,1333	1,1285	1,1239	1,1191	1,1142	1,1101	1,1045	1,0996	1,0951	1,0897	1,0846	1,0795	1,0744	1,0692	726
728	1,1458	1,1411	1,1364	1,1316	1,1270	1,1222	1,1173	1,1132	1,1076	1,1027	1,0981	1,0927	1,0876	1,0825	1,0774	1,0722	728

730	1,1490	1,1443	1,1396	1,1348	1,1301	1,1254	1,1204	1,1163	1.1107	1,1058	1,1012	1,0958	1,0907	1,0856	1,0805	1,0753	730
732	1,1521	1,1475	1,1427	1,1379	1,1333	1,1285	1,1235	1,1194	1,1138	1,1088	1,1042	1,0988	1,0937	1,0886	1,0835	1,0783	732
734	1,1553	1,1506	1,1459	1,1410	1,1365	1,1316	1,1267	1,1225	1,1169	1,1119	1,1073	1,1019	1,0967	1,0916	1,0865	1,0813	734
736	1,1584	1,1538	1,1490	1,1442	1,1396	1,1347	1,1298	1,1256	1,1200	1,1150	1,1104	1,1050	1,0998	1,0947	1,0895	1,0843	736
738	1,1616	1,1570	1,1522	1,1474	1,1427	1,1378	1,1329	1,1287	1,1230	1,1181	1,1134	1,1080	1,1028	1,0977	1,0926	1,0873	738
740	1,1648	1,1601	1,1553	1,1505	1,1458	1,1409	1,1360	1,1318	1,1261	1,1212	1,1165	1,1111	1,1059	1,1007	1,0956	1,0903	740
742	1,1680	1,1633	1,1585	1,1536	1,1489	1,1440	1,1391	1,1349	1,1292	1,1243	1,1195	1,1141	1,1089	1,1038	1,0986	1,0934	742
744	1,1711	1,1664	1,1616	1,1568	1,1521	1,1472	1,1422	1,1380	1,1323	1,1273	1,1226	1,1172	1,1120	1,1068	1,1016	1,0964	744
746	1,1743	1,1696	1,1648	1,1599	1,1552	1,1503	1,1453	1,1411	1,1354	1,1304	1,1257	1,1202	1,1150	1,1098	1,1047	1,0994	746
748	1,1775	1,1728	1,1680	1,1631	1,1583	1,1534	1,1484	1,1442	1,1385	1,1334	1,1288	1,1233	1,1181	1,1129	1,1077	1,1024	748
750	1,1807	1,1759	1,1711	1,1662	1,1615	1,1565	1,1515	1,1473	1,1416	1,1365	1,1318	1,1263	1,1211	1,1159	1,1107	1,1054	750
752	1,1838	1,1791	1,1743	1,1694	1,1646	1,1596	1,1546	1,1504	1,1447	1,1396	1,1349	1,1294	1,1242	1,1189	1,1137	1,1084	752
754	1,1870	1,1823	1,1774	1,1725	1,1677	1,1628	1,1577	1,1535	1,1478	1,1427	1,1380	1,1324	1,1272	1,1220	1,1168	1,1114	754
756	1,1902	1,1854	1,1806	1,1756	1,1708	1,1659	1,1608	1,1566	1,1508	1,1458	1,1410	1,1355	1,1303	1,1250	1,1198	1,1144	756
758	1,1934	1,1886	1,1837	1,1788	1,1739	1,1690	1,1640	1,1597	1,1539	1,1488	1,1441	1,1386	1,1333	1,1280	1,1228	1,1175	758
760	1,1966	1,1918	1,1869	1,1819	1,1771	1,1721	1,1670	1,1628	1,1570	1,1519	1,1472	1,1416	1,1363	1,1311	1,1259	1,1205	760
762	1,1997	1,1949	1,1900	1,1851	1,1802	1,1752	1,1701	1,1659	1,1601	1,1550	1,1502	1,1447	1,1394	1,1341	1,1289	1,1235	762
764	1,2029	1,1981	1,1932	1,1882	1,1834	1,1783	1,1733	1,1690	1,1632	1,1580	1,1533	1,1478	1,1424	1,1371	1,1319	1,1265	764
766	1,2060	1,2012	1,1963	1,1914	1,1865	1,1815	1,1764	1,1721	1,1663	1,1611	1,1564	1,1508	1,1455	1,1402	1,1349	1,1295	766
768	1,2092	1,2044	1,1994	1,1945	1,1896	1,1846	1,1795	1,1752	1,1694	1,1642	1,1594	1,1539	1,1485	1,1432	1,1380	1,1325	768
770	1,2125	1,2075	1,2026	1,1977	1,1927	1,1877	1,1826	1,1783	1,1725	1,1673	1,1625	1,1569	1,1516	1,1463	1,1410	1,1355	770

Das Gewicht p eines über Kalilauge (spezifisches Gewicht 1,258) gemessenen Volumes V Stickstoff berechnet sich nach der Formel $p = \frac{(b - k)\,1{,}2506}{760\,(1 + 0{,}00367\,.\,t}\,.\,V$, wenn b der auf 0^0 reduzierte Barometerstand, t die Temperatur, k die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft der Kalilauge und 1,2506 das Gewicht von 1 *ccm* Stickstoff in Milligrammen bei 0^0 und 760 *mm* Quecksilberdruck darstellt. Der Berechnung sind die neuen Atomgewichte zu grunde gelegt.

II. Gewicht des vorhandenen Natriumnitrits in Milligrammen,

berechnet aus dem entwickelten Volumen eines Kubikzentimeters Stickstoff bei einem Barometerstand von 700—770 *mm* und einer Temperatur von 10—25° C.

$$\left[\text{Werte für } \frac{NaNO_2 \cdot x}{N}, \text{ wobei x das Gewicht eines Kubikzentimeters N bedeutet}\right].$$

Beispiel: Bei 722 *mm* abgelesenem Barometerstand und 18° C. entwickelten sich 30 *ccm* N; nach Reduktion des Barometerstandes auf 720 *mm* ist die Menge des vorhandenen $NaNO_2$ laut Tabelle $\frac{1{,}0953 \cdot NaNO_2}{N} \cdot 30 = 161{,}85\,mg = 0{,}16185\,g$.

Barometerstand	10° C. $NaNO_2$	11° C. $NaNO_2$	12° C. $NaNO_2$	13° C. $NaNO_2$	14° C. $NaNO_2$	15° C. $NaNO_2$	16° C. $NaNO_2$	17° C. $NaNO_2$	18° C. $NaNO_2$	19° C. $NaNO_2$	20° C. $NaNO_2$	21° C. $NaNO_2$	22° C. $NaNO_2$	23° C. $NaNO_2$	24° C. $NaNO_2$	25° C. $NaNO_2$	Barometerstand
mm	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mg*	*mm*
700	5,425	5,402	5,380	5,358	5,335	5,312	5,289	5,269	5,243	5,219	5,197	5,172	5,147	5,122	5,098	5,073	700
702	5,440	5,418	5,396	5,373	5,351	5,328	5,304	5,285	5,258	5,234	5,212	5,187	5,162	5,137	5,114	5,088	702
704	5,456	5,434	5,411	5,388	5,366	5,343	5,320	5,300	5,273	5,250	5,228	5,202	5,177	5,153	5,128	5,103	704
706	5,471	5,449	5,427	5,404	5,382	5,359	5,335	5,315	5,289	5,265	5,243	5,217	5,192	5,168	5,143	5,118	706
708	5,487	5,465	5,442	5,419	5,397	5,374	5,350	5,331	5,304	5,280	5,258	5,232	5,207	5,183	5,158	5,133	708
710	5,503	5,480	5,458	5,435	5,412	5,389	5,366	5,346	5,319	5,295	5,273	5,247	5,222	5,198	5,173	5,148	710
712	5,518	5,496	5,473	5,450	5,428	5,404	5,381	5,361	5,334	5,310	5,288	5,262	5,237	5,212	5,188	5,162	712
714	5,534	5,512	5,489	5,466	5,443	5,420	5,397	5,377	5,349	5,325	5,304	5,277	5,252	5,228	5,203	5,177	714
716	5,550	5,528	5,504	5,481	5,459	5,436	5,412	5.392	5,365	5,340	5,318	5,292	5,267	5,242	5,218	5,193	716
718	5,565	5,543	5,520	5,497	5,474	5,451	5,427	5,407	5,380	5,356	5,334	5,307	5,282	5,258	5,233	5,207	718
720	5,580	5,559	5,536	5,512	5,490	5,466	5,442	5,422	5,395	5,371	5,348	5,322	5,297	5,272	5,247	5,222	720
722	5,596	5,574	5,551	5,528	5,505	5,481	5,458	5,437	5,410	5,386	5,364	5,337	5,312	5,288	5,263	5,237	722

724	5 612	5,590	5,567	5,543	5,520	5,497	5,473	5,453	5,425	5,401	5,379	5,352	5,327	5,303	5,277	5,252	724
726	5,628	5,605	5,582	5,559	5,536	5,512	5,488	5,468	5,440	5,416	5,394	5,367	5,342	5,317	5,292	5,267	726
728	5,644	5,621	5,598	5,574	5,551	5,528	5,503	5,483	5,456	5,432	5,409	5,382	5,357	5,332	5,307	5,281	728
730	5,659	5,636	5,613	5,590	5,567	5,543	5,519	5,498	5,471	5,447	5,424	5,398	5,372	5,347	5,322	5,297	730
732	5,675	5,652	5,629	5,605	5,582	5,559	5,534	5,514	5,486	5,462	5,439	5,412	5,387	5,362	5,337	5,311	732
734	5,691	5,668	5,644	5,620	5,598	5,574	5,550	5,529	5,501	5,477	5,454	5,428	5,402	5,377	5,352	5,327	734
736	5,706	5,683	5,659	5,636	5,613	5,589	5,565	5,544	5,517	5,492	5,469	5,443	5,417	5,392	5,367	5,341	736
738	5,722	5,699	5,675	5,652	5,629	5,604	5,580	5,560	5,532	5,507	5,484	5,458	5,432	5,407	5,382	5,356	738
740	5,737	5,714	5,691	5,667	5,644	5,620	5,595	5,575	5,547	5,523	5,500	5,473	5,447	5,422	5,397	5,370	740
742	5,753	5,730	5,706	5,682	5,659	5,635	5,611	5,590	5,562	5,538	5,514	5,488	5,462	5,437	5,412	5,386	742
744	5,768	5,745	5,722	5,698	5,675	5,651	5,626	5,605	5,577	5,553	5,530	5,503	5,477	5,452	5,426	5,400	744
746	5,784	5,761	5,737	5,713	5,690	5,666	5,641	5,621	5,593	5,568	5,545	5,518	5,492	5,467	5,441	5,415	746
748	5,800	5,777	5,753	5,729	5,705	5,681	5,657	5,636	5,608	5,583	5,560	5,533	5,507	5,482	5,456	5,430	748
750	5,816	5,792	5,770	5,744	5,721	5,697	5,672	5,651	5,623	5,598	5,575	5,548	5,522	5,497	5,471	5,445	750
752	5,831	5,808	5,784	5,760	5,736	5,712	5,687	5,666	5,639	5,613	5,590	5,563	5,537	5,512	5,486	5,460	752
754	5,847	5,824	5,800	5,775	5,752	5,728	5,703	5,682	5,654	5,629	5,605	5,578	5,552	5,527	5,501	5,474	754
756	5,863	5,839	5,815	5,791	5,767	5,744	5,718	5,697	5,668	5,644	5,620	5,593	5,567	5,541	5,516	5,489	756
758	5,879	5,855	5,831	5,807	5,782	5,758	5,733	5,712	5,684	5,659	5,636	5,608	5,582	5,556	5,531	5,504	758
760	5,894	5,871	5,846	5,822	5,798	5,773	5,748	5,728	5,699	5,674	5,651	5,623	5,597	5,571	5,545	5,518	760
762	5,909	5,886	5,862	5,838	5,813	5,789	5,764	5,743	5,714	5,689	5,666	5,638	5,612	5,586	5,561	5,534	762
764	5,925	5,901	5,877	5,853	5,829	5,804	5,779	5,758	5,730	5,704	5,681	5,653	5,627	5,601	5,575	5,549	764
766	5,940	5,917	5,893	5,869	5,844	5,820	5,795	5,773	5,745	5,719	5,696	5,668	5,642	5,616	5,590	5,563	766
768	5,956	5,933	5,908	5,884	5,860	5,835	5,810	5.789	5,760	5,734	5,711	5,684	5,657	5,631	5,605	5,578	768
770	5,972	5,948	5,923	5,899	5,875	5,850	5,825	5,804	5,775	5,750	5,726	5,698	5,672	5,646	5,620	5,593	770

Zur Vereinfachung der Berechnung mögen beigefügte Tabellen dienen, die mit Berücksichtigung der neuesten Werte berechnet wurden. Nach abgelesener Temperatur und Reduktion des Barometerstandes sind die Werte für $\frac{(b - k) \cdot 1{,}2506}{760\,(1 + 0{,}00367 \cdot t)}$ in der Tabelle nur mehr mit dem abgelesenen Volumen Stickstoff zu multiplizieren, zum Beispiel: Gefunden 40 *ccm* Stickstoff bei 720 *mm* Barometerstand (reduziert) und 16° C.: Rechnung: 1,1049 . 40 = 44,196 *mg*.

Über eine neue Methode zur Wertbestimmung von Baryumsulfid.

Von

Dr. **J. F. Sacher.**

Vor einiger Zeit veröffentlichte ich [1]) eine von mir ausgearbeitete und seit Jahren angewandte Bleibestimmungsmethode, welche eine Modifikation des Schindler-Alexander'schen Titrierverfahrens [2]) mittels Ammoniummolybdats darstellt und den Vorteil besitzt, dass man die zeitraubende und unter Umständen auch gesundheitsschädliche Abscheidung des Bleis als Sulfat umgeht. Dies erreicht man in einfacher Weise dadurch, dass die zu analysierende salpetersaure Bleilösung vor der Titration mit Ammoniak im Überschusse versetzt, und der entstandene Niederschlag durch Zusatz von Essigsäure wieder in Lösung gebracht wird, worauf man mit Ammoniummolybdat in der Wärme titriert. Dieses Verfahren erwies sich unter allen Bleibestimmungsmethoden hinsichtlich Schnelligkeit, Genauigkeit und Anwendbarkeit bei weitem als das beste. Bezüglich der besonderen Vorteile muss auf die Originalarbeit verwiesen werden. Das Prinzip dieser Methode habe ich ferner zur Bewertung von Baryumsulfid angewendet und als brauchbar befunden, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Der Gehalt einer Baryumsulfidlösung an BaS, beziehungsweise $Ba(SH)_2 \cdot Ba(OH)_2$, lässt sich mit Hilfe einer Bleinitrat- und einer

---

[1]) Chemiker-Zeitung 1909, S. 1257; Referate hierüber Chemiker-Zeitung 1910, S. 747; Chem. Zentralblatt 1910, I, S. 202; Fortschritte der Chemie, Physik und physikal. Chemie 1910 (2), S. 45.

[2]) Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie, 1893, B. III S. 628; diese Zeitschrift **27**, 137; Lunge-Böckmann Chem.-techn. Untersuchungs-Methoden 1900, B. II, S. 258; F. B. Ahrens, Chem.-techn. Analyse 1909, S. 162.