Man löst 1 g Erz in starker Salzsäure, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt den ausgetrockneten Rückstand wieder mit Salzsäure und Wasser auf und filtrirt. Den abfiltrirten, vollständig ausgewaschenen Rückstand schmilzt man mit kohlensaurem Natron, behandelt mit heissem Wasser, filtrirt und wäscht aus.¹⁾ Hierauf scheidet man sowohl aus der Wasserlösung der Schmelze durch Eindampfen mit Salzsäure, als auch aus dem unlöslichen Rückstande die Kieselsäure ab, indem man hierbei den letzteren zweckmässig vom Filter in eine Schale spritzt, sammt dem eingäscherten Filter mit Salzsäure behandelt und gleichfalls zur Trockne eindampft.

Die auf diese Weise an beiden Stellen sich ergebende Kieselsäure wird gesondert filtrirt, zusammen gewogen und durch Abrauchen mit Flusssäure und Schwefelsäure auf Reinheit geprüft.

Die etwaige Gegenwart von Titansäure kann die Bestimmungen nicht beeinflussen, da die Titansäure bei dem Verdampfen mit Flusssäure unter Zusatz von Schwefelsäure vollständig und unverändert zurückbleibt.

H. W.

IV. Specielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirthschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Nachweis von Formaldehyd, insbesondere in der Milch. Formaldehyd dient als Conservierungsmittel für Milch. Um seine Gegenwart nachzuweisen, unterwirft man nach R. T. Thomson²⁾ 100 cc Milch der Destillation. Die zuerst übergehenden 20 cc des Destillats versetzt man in einem verschliessbaren Gefäss mit 5 cc ammoniakalischer Silberlösung und lässt die Mischung mehrere (bis 18) Stunden im Dunkeln stehen. Bei Gegenwart von Aldehyden, speciell von Formaldehyd, zeigt sich dann eine starke schwarze Färbung oder ein schwarzer Niederschlag. Eine leichte Braunfärbung beweist dagegen noch nichts. Die ammoniak-

¹⁾ Bei etwa vorhandenen Bleiverbindungen ist die Lösung der Schmelze vor dem Filtriren mit Kohlensäure zu behandeln.

²⁾ Chem. News **71**, 247.

lische Silberlösung stellt man dar durch Auflösen von 1 g Silbernitrat in 30 cc Wasser, Versetzen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit bis der zuerst gebildete Niederschlag eben wieder gelöst wird und Auffüllen des Ganzen auf 50 cc. Das Verfahren gestattet noch, den Zusatz von etwa 30 mg 40 procentiger Formaldehydlösung zu 1 l Milch nachzuweisen.

H. D. Richmond und L. K. Boseley¹⁾ weisen darauf hin, dass diese Reaction als allgemeine Aldehydreaction nicht charakteristisch für Formaldehyd ist. Das gleiche gilt auch für Schiff's Reagens²⁾, das überhaupt unsicher ist und nur als bestätigendes Merkmal Werth besitzt. Will man es benutzen, so coagulirt man die Milch mit etwas Schwefelsäure, filtrirt ab und versetzt das Filtrat mit dem Reagens. Die Reaction von O. Hehner³⁾ gilt nur für Spuren Formaldehyd und versagt bei grösseren Formaldehydmengen, zum Beispiel bei 0,5 ‰. Sie gelingt am besten mit 90—94 procentiger Schwefelsäure. Auch die Eiweisskörper der Milch sind an ihr theilhaft; sie gelingt auch mit Formaldehyd und Eialbumin oder Pepton, nicht aber mit Gelatine.

Man verdünnt die Milch am besten mit der gleichen Menge Wasser und fügt die Schwefelsäure hinzu. Unter diesen Bedingungen gibt Milch bei Abwesenheit von Formaldehyd eine licht grüne Färbung in der Berührungszone, bei Gegenwart desselben einen violetten Ring, der sich 2 bis 3 Tage hält. Bei Abwesenheit von Formaldehyd entsteht nach mehreren Stunden ein röthlich brauner Ring unterhalb der Berührungszone, der jedoch bei einiger Uebung von demjenigen der Formaldehydreaction leicht unterschieden werden kann.

Die Verfasser fanden schliesslich noch eine Reaction mit Diphenylamin auf, die sich vielleicht zu einer quantitativen Methode ausarbeiten lässt. Man löst Diphenylamin in Wasser auf, dem nur die eben zur Lösung erforderliche Menge Schwefelsäure zugesetzt ist. Man destillirt die auf Formaldehyd zu prüfende Flüssigkeit und lässt das Destillat direct in die Diphenylaminlösung eintropfen. Dann kocht man letztere auf. Bei Gegenwart von Formaldehyd erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, der bei längerem Kochen eine grünliche Farbe annehmen kann. Die Reaction ist weniger empfindlich als die von Hehner oder von Schiff.

¹⁾ The Analyst **20**, 154; **21**, 92.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **35**, 647 (1896); **36**, 373 (1897).

³⁾ Vergl. diese Zeitschrift **36**, 714 (1897).

Nach S. Rideal¹⁾ enthält jede Milch Aldehyde und gibt deshalb mit Schiff's Reagens eine Rosafärbung. Doch sind diese natürlichen Bestandtheile nicht flüchtig. Erhält man die Reaction mit dem Destillat, so soll die Anwesenheit von Formaldehyd erwiesen sein.

Richmond und Boseley führen die erwähnte Rosafärbung auf die Alkalien der Milch zurück; Aldehyde müssten rothviolett reagiren. Bereitet man Schiff's Reagens aus Fuchsin, Natriumsulfit und Salzsäure, so enthält es immer hinreichende Mengen freier Säure, um diese Wirkung der Alkalien zu verhindern.

O. Hehner²⁾ findet ebenfalls Schiff's Reagens unsicher, wenn man nicht folgende Bedingungen innehält. Man fügt mehr als 5 Tropfen des Reagens zum Destillat von 100 cc Milch, das sich auf etwa 25 cc beläuft, und lässt die Mischung über Nacht in einem verstopften Cylinder stehen. Dann fügt man einige Tropfen einer Auflösung von schwefliger Säure hinzu. Bleibt eine etwa vorher eingetretene Färbung jetzt noch bestehen, so ist sie auf Aldehyde zurückzuführen, vergeht sie, so rührte sie nur von Oxydationserscheinungen her. Der Formaldehydgehalt der Milch geht beim Aufbewahren zurück; 0,001 % kann mit dieser Reaction bereits nach einer Woche, 0,002 % nach zwei Wochen nicht mehr nachgewiesen werden.

Die erwähnte Reaction mit Schwefelsäure zeigt noch 0,0005 % Formaldehyd an³⁾. Acetaldehyd gibt dieselbe nicht. Sie eignet sich auch für die Untersuchung von Butter. Man benutzt dazu die wässrige Flüssigkeit, die man beim Schmelzen der Butter erhält.

Schliesslich beschreibt Hehner noch folgende sehr empfindliche Reaction. Wenn man zum Destillat der Milch etc. einen Tropfen verdünnter wässriger Phenollösung hinzufügt und die Mischung auf concentrirte Schwefelsäure schichtet, entsteht eine helle, carmoisinrothe Contactzone. Die Reaction ist noch deutlich bei einer Verdünnung des Formaldehyds 1 : 200 000. Steigt die Concentration über 1 : 100 000 so bemerkt man über dem rothen Ring eine weisse milchige Zone, bei noch grösserer Concentration entsteht ein reichliches weisses oder licht-röthliches Gerinnsel. Acetaldehyd gibt gleichfalls eine Färbung und einen Niederschlag mit Phenol und Schwefelsäure; aber die Farbe ist

¹⁾ The Analyst **20**, 157.

²⁾ The Analyst **21**, 94.

³⁾ Die Verkäufer des Formaldehyds empfehlen die Anwendung von 0,0017 %.

orange, nicht carmoisinroth. Auch Salicylsäure, Resorcin und Pyrogallussäure geben Rothfärbungen mit Formaldehyd; Hydrochinon gibt Orangefärbung.

K. Farnsteiner¹⁾ bestätigt in der Hauptsache die vorstehenden Mittheilungen. Die Reaction mit Schiff's Reagens verschärft er, indem er nach eingetretener Rothfärbung der Flüssigkeit etwa 1 bis 2 Volumprocent 10 procentiger Salzsäure hinzufügt. Bei Gegenwart von Aldehyden tritt binnen einer Stunde Blaufärbung ein.²⁾ Setzt man nunmehr wenig Kalilauge zu, so geht bei Innehaltung bestimmter Verhältnisse die blaue Farbe in Grün über. Die Hehner'sche Reaction mit Milch und Schwefelsäure kann auch für grössere Formaldehydmeugen brauchbar gemacht werden, wenn man Eisenchlorid hinzufügt³⁾ und aufkocht. Das sich ausscheidende Casein ist bei Gegenwart von Formaldehyd blau gefärbt.

A. Jorissen⁴⁾ destillirt die auf Formaldehyd zu prüfenden Lebensmittel und führt mit dem Destillat folgende Reactionen aus:

1. Ammoniakalische Silberlösung wird bei Gegenwart von Formaldehyd geschwärzt.
2. Mit Nessler's Reagens tritt sofort Reduction ein (gelber bis orangefarbener Niederschlag)⁵⁾.
3. Prüfung mit Schiff's Reagens.
4. Auf Zusatz von Anilinwasser tritt Trübung ein.
5. Man mischt einige Tropfen Destillat mit 1 cc Milch oder Peptonlösung und schichtet darunter ein etwa gleiches Volumen 94procentiger Schwefelsäure, die eine Spur eines Eisensalzes enthält. In der Berührungszone entsteht ein blauer Ring.
6. Unter eine Mischung des Destillates mit einer stark verdünnten Lösung von Phenol schichtet man 94procentige Schwefelsäure; in der Berührungszone entsteht ein carmoisinrother Ring.

1) Forschungsberichte über Lebensmittel **3**, 363.

2) Die gleiche Behandlung mit Salzsäure schreibt auch G. Denigès (Bull. soc. pharm. de Bordeaux 1896, S. 512; durch The Analyst **21**, 285) vor.

3) Vergl. diese Zeitschrift **36**, 714 (1897).

4) Journal de pharmacie de Liège **4**, 257; vom Verfasser eingesandt.

5) Von Ammoniakfällungen unterscheiden sich die Formaldehydfällungen durch die Unlöslichkeit in Cyankalium. (Vergl. Farnsteiner a. a. O.)

7. Beim Kochen des Destillates mit Resorcin und concentrirter Natronlauge geht die anfangs gelbe Farbe in Roth über¹⁾.
8. Setzt man Natronlauge zu einer Mischung des Destillates mit einigen Tropfen Phloroglucinlösung, so entsteht in der Kälte Rothfärbung.

Auch zahlreiche Alkaloide geben mit Formaldehyd bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure charakteristische Farbenreactionen. Stellt man zum Beispiel die Formaldehyd enthaltende Flüssigkeit in einem Schälchen unter eine Glasglocke und stellt daneben ein Porzellanschälchen, in dem ein Krystall von Morphinchlorhydrat mit 10 Tropfen Schwefelsäure (6 Theile concentrirte Schwefelsäure, 1 Theil Wasser) übergossen wurde, so nimmt die Schwefelsäure nach kurzer Zeit eine purpurrothe, allmählich blau werdende Färbung an. Diese Reaction ist sehr empfindlich; andere Aldehyde (Acetaldehyd, Acrolein, Furfural) geben sie nicht.

Bei der Beurtheilung der Lebensmittel ist nach dem Verfasser darauf Rücksicht zu nehmen, dass bei deren Fabrikation und Zubereitung vielfach Gelegenheit zur Bildung kleiner Mengen Formaldehyd gegeben ist.

Die amtliche Vorschrift zur Prüfung der Butter auf Formaldehyd²⁾ gibt nach J. Mayrhofer³⁾ trügerische Resultate, weil jede Butter Bestandtheile enthält, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind und ammoniakalische Silberlösung reduciren. Hierdurch, sowie durch ihr — allerdings weniger scharfes — Verhalten gegen Schiff's Reagens und gegen Methaphenylendiamin charakterisiren sie sich als aldehyd- oder ketonartige Verbindungen. Aehnliche Wahrnehmungen machte auch K. Farnsteiner⁴⁾ an geronnener saurer Milch. Dieselben nahmen auch zur Vorsicht bei Anwendung von Thomson's oben beschriebener Methode.

Analyse von Zinkerzen und Zinkhütten-Producten. Fr. Meyer⁵⁾ beschrieb Methoden zur Analyse der Zinkerze und der in der Zinkindustrie hergestellten Producte. Zur Zinkbestimmung in Erzen werden

¹⁾ Diese Zeitschrift **36**, 518 (1897).

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift **37**, A. V. u. E. **10** (1898).

³⁾ Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel **1**, 552.

⁴⁾ A. a. O., S. 369.

⁵⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1894, S. 391.