Ueber die van Melckebeke'sche Prüfung des Jodkaliums auf Gehalt an Bromkalium.

Von E. Biltz.

Zur Prüfung des Jodkaliums auf Gehalt an Bromkalium hat van Melckebeke eine Methode angegeben, welche sich darauf gründet, dass eine bei einer bestimmten Temperatur (16° C.) gesättigte Bromkaliumlösung unter Umständen zwar gewisse Mengen Jodkalium, dagegen kein Bromkalium weiter aufzunehmen vermag, und welche wörtlich folgendermassen lautet:

„Man giesst 10 C.C. dieser Lösung (nemlich einer bei 16° C. gesättigten Lösung von Bromkalium in Wasser) in einen Reagircylinder, fügt 10 Tropfen destillirtes Wasser hinzu und giebt in kleinen Antheilen ohngefähr einen Gramm des verdächtigen, gröblich pulverisirten Jodkaliums hinein, wobei man Sorge trägt, die Flüssigkeit jedesmal zu schütteln, um die Auflösung zu begünstigen. Ist das Jodkalium frei von Bromkalium, so verschwindet es fast augenblicklich, wogegen, wenn es durch Bromkalium verunreinigt ist, das letztere ungelöst bleibt und sich zu Boden setzt.“

Ueber diese Methode ist ein in amerikanischen Journalen enthaltenes Urtheil auch in unser Archiv (Jahrgang 1874. April. S. 368) übergegangen, wobei gesagt wird, die Methode sei nicht stichhaltig, weil der vorgeschriebene Wasserezusatz zu gering sei: es könne sich daher bei Zusatz des zu prüfenden Jodkaliums leicht Bromkalium (aus der angewandten Bromkaliumlösung) ausscheiden.

Gegen dieses Urtheil hat van Melckebeke wiederum Einspruch erhoben und wurde mir, wegen meiner Arbeit über Prüfung des Jodkaliums die Besprechung der vorliegenden Streitfrage von der Redaction des Archives freundlichst übertragen.

Ich erlaube mir daher, meine auf Grund specieller Versuche gebildete Ansicht im Folgenden mitzutheilen, und will dabei die mir vorgelegte Frage nach drei Richtungen beantworten, nemlich erstens in Betreff der Zuverlässigkeit der

Methode, zweitens in Betreff ihrer Empfindlichkeit, und drittens ihrer Anwendbarkeit auf unsere deutschen Verhältnisse.

1) Nachdem van Melckebeke in seiner sehr interessanten Abhandlung die allgemeinen Bedingungen erörtert hat, unter welchen die Aufnahme eines zweiten Salzes in der gesättigten Lösung eines anderen stattfinden kann, legt er auf Grund eigener Versuche die besonderen Verhältnisse dar, die bei der Aufnahme von Jodkalium und Bromkalium in Wasser obwalten. So hat er gefunden, dass bei Behandlung eines Ueberschusses einer Mischung beider Salze lediglich Jodkalium gelöst wird, wenn dessen vorhandene Menge hinreicht, um mit dem Wasser eine gesättigte Lösung zu bilden; woraus folgt, dass also Bromkalium aus seiner wässrigen Lösung durch Jodkalium verdrängt werden kann. Er hat dann weiter gefunden, dass trotzdem eine gesättigte Lösung von Bromkalium nicht sofort durch zugesetztes Jodkalium gefällt wird, sondern erst bei Ueberschreitung einer gewissen geringen Menge, und wenn der Zusatz auf einmal geschieht, wenn das Jodkalium also an einzelnen Stellen der Flüssigkeit im Uebermaasse wirkt.

Auf diese Verhältnisse gründet sich v. M.'s Methode, und die bei derselben vorgeschriebenen Cautelen.

Er giebt zunächst an, dass 100 C. C. Wasser bei 16° C. 63,39 Theile (g.) Bromkalium aufnehmen, und dass 10 C. C. dieser gesättigten Lösung — ebenfalls bei 16° — noch ungefähr einen g. Jodkalium auflösen können, ohne dass dafür eine Abscheidung von Bromkalium stattfindet.

Um dies zu erproben, habe ich mit grösster Genauigkeit eine solche bei 16° C. gesättigte Lösung bereitet, dieselbe durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas filtrirt, und aus diesem mittelst einer vorher trocken gewesenen Pipette in ebenfalls trockne Reagircylinder auspipettirt, so dass auf keine Weise eine weitere, hier durchaus nicht gleichgültige Verdünnung der Flüssigkeit stattfinden konnte. Da habe ich nun aber gefunden, dass 10 C. C. dieser Lösung trotz ganz allmählichen Zusetzens nur 0,45 Jodkalium bis zur ersten Trübung vertrugen. Diese Trübung verschwand zwar nochmals nach

längerem Schütteln, allein ein weiteres Minimum Jodkalium bewirkte eine Fällung, die nun nicht wieder löslich war, und noch weiterer Zusatz von Jodkalium bewirkte noch reichlichere Fällung.

Dem entgegen behauptet v. M. ausdrücklich, dass der für seine Prüfungsmethode vorgeschriebene Zusatz von 10 Tropfen Wasser nicht unerlässlich nothwendig sei. Ich halte diesen Zusatz aber dennoch für nöthig, und noch dazu in einer genaueren Präcision, als dies durch Vorschrift einer Anzahl von Tropfen geschieht.

Ich vermischte nemlich 10 C. C. der Bromkaliumlösung mit 10 kleinen Tropfen, wie sie aus einer Pipette mit ausgezogener Spitze fielen und 0,3 C. C. massen. Auch dieser Zusatz verhinderte noch nicht, dass selbst beim vorsichtigsten Zugeben des Jodkaliums eine Fällung stattfand; diese Fällung verschwand nicht durch Schütteln, wohl aber sofort durch äusserst gelindes Erwärmen. Indessen trat sie nach einigen Stunden wieder ein, und war also nicht etwa durch die bei Lösung des Jodkaliums stattfindende Temperaturerniedrigung veranlasst.

Fügte ich dagegen zu der Lösung 10 grosse Tropfen Wasser, wie sie aus Medicingläsern fallen, und 0,6 bis 0,8 C. C. messen, hinzu, so konnte ein Gramm Jodkalium zugesetzt werden, ohne dass die geringste Fällung entstand.

Da nun bekanntlich 0,7 Wasser die Lösung von 1,0 Jodkalium bei 16° C. überhaupt sichern (Gmelin's Handbuch), so glaube ich, dass bei der modificirten Angabe des Wasserzusatzes nach Cubikcentimetern (und zwar statt 10 Tropfen zu sagen 0,7 C. C.) die Methode von dem ihr gemachten Vorwurfe befreit ist. Man wird sich dann darauf verlassen können, dass eine sichtbare krystallinische Ausscheidung, die durch Umschütteln nicht verschwindet, sicher von einem Bromkaliumgehalt des zu prüfenden Jodkaliums, und nicht aus der angewandten Bromkaliumlösung herühren wird.

Nach dem oben gegebenen Wortlaute der Methode kann ich also dem Referenten im Archiv (1874. April. S. 368)

nicht ganz Unrecht geben, und namentlich muss ich v. M.'s Behauptung, dass ein Wasserzusatz überhaupt nicht unerlässlich sei, auf Grund meiner Versuche nicht nur der Sache nach, sondern in seinem eigenen Interesse bestreiten. Die Methode würde sonst auf ein so difficiles Gebiet gerathen, dass man sie für die Praxis verwerfen müsste. Eine für die Praxis bestimmte Prüfungsmethode muss aber so beschaffen sein, dass sie auch ohne jedesmaliges specielles Studium ihrer Grundlagen und ihrer Literatur doch in jeder sachverständigen Hand zum sicheren Ziele führt. Das kann sie aber nicht, wenn schon der vernachlässigte Unterschied zwischen kleinen und grossen Tropfen genügt, ihre Resultate zweifelhaft zu machen.

2) Um die Methode auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen, wurde das reine Jodkalium mit je 1, 2, 3 und 4 Procent Bromkalium vermischt. Zu 10 C.C. der bei 16° C. gesättigten Bromkaliumlösung wurden jedesmal 0,7 C.C. Wasser zugefügt, es wurde vorschriftsmässig bei 16° operirt, und auch das Jodkalium sehr vorsichtig zugesetzt.

Das 1procentige Jodkalium löste sich vollständig auf; die Lösung war von einer zum Vergleich hingestellten Menge der Bromkaliumlösung kaum zu unterscheiden, und verhielt sich tagelang so.

Das 2procentige Jodkalium löste sich ebenfalls vollständig auf, gab aber eine Flüssigkeit, welche nicht mehr ganz klar aussah. Nach mehreren Stunden zeigte sich ein äusserst geringer Bodensatz, der sich beim Umschwenken des Reagirglases wie eine leichte Wolke vom Boden erhob.

Das 3procentige Jodkalium zeigte dieselben Erscheinungen etwas stärker.

Erst das 4procentige Jodkalium gab eine sogleich als krystallinisch zu erkennende Trübung, und einen baldigen krystallinischen Absatz.

Ich kann der Probe daher eine besondere Empfindlichkeit nicht zugestehen, da sie erst von 3 Procent ab solche Erscheinungen bietet, welche unzweifelhaft als eine salzige Abscheidung erkannt werden können. Wollte man aber ihre

Empfindlichkeit erhöhen, so könnte dies doch nur durch verminderten Wasserzusatz geschehen; man würde damit aber eben jenes difficile Gebiet betreten, auf welchem die Methode unzuverlässig und practisch unbrauchbar wird.

3) Für die dem Herrn Verfasser nahestehenden Verhältnisse ist ihre Empfindlichkeit dagegen wohl eine durchaus genügende, da er am Schlusse seiner Abhandlung wörtlich sagt, dass ihm nicht nur Beimischungen von Bromkalium zum Jodkalium vorgekommen seien, sondern dass man dort die Kühnheit so weit treibe, dass man das eine Präparat dem andern geradezu substituirt.

In Deutschland dürften so grobe Verfälschungen wohl überhaupt gar nicht vorkommen, Dank der strengen Consequenz in der gesetzlichen Prüfung aller Präparate, wodurch dem Handel mit denselben nicht nur die böse Absicht, sondern auch der Einwand der Unkenntniss geradezu unmöglich gemacht werden. Mit Befriedigung habe ich in dieser Beziehung in meinem Aufsatz über „Arzneimittelprüfungen“ constatiren dürfen, dass unsere deutschen chemischen Fabriken aner kennenswerthe Reinheit bieten, und dass wir die in fremdländischen Journalen referirten Verunreinigungen der Chemicalien von unserm Standpunkte aus geneigt sein möchten, für Mährchen zu halten. Von Verwechslung und Fahrlässigkeit, die im einzelnen Individuum begründet sind, ist hier natürlich nicht die Rede; auch nicht von der Möglichkeit der Verfälschungen in unsern Kreisen, da es leider Abnehmer giebt, die ihre Einkäufe gar nicht prüfen. Allein selbst diesen Leuten kann nicht viel passiren, da sie durch die allgemeine Assecuranz gesichert sind, welche von der Mehrzahl der gewissenhaft prüfenden Käufer im deutschen Handel in dieser Beziehung geschaffen und bisher am Leben erhalten worden ist. Wie es in Folge der Verordnung vom 4. Januar 1875 über den Debit der Arzneiwaaren in Zukunft mit dieser Assecuranz werden wird, steht freilich dahin.

Doch zurück zur Sache. Um wie viel schärfere Forderungen wir in Deutschland nach Anleitung unserer Pharm.

Germanica stellen, möge aus folgenden vergleichenden Daten hervorgehen.

Unsere Verhältnisse verlangen und liefern ein Jodkalium, welches wohl niemals über 1 Procent fremde Bestandtheile enthalten dürfte. Es sei, dem Zweck des Aufsatzes entsprechend, hier nur vom Gehalt an Chlorkalium und Bromkalium die Rede.

Wir prüfen das Jodkalium auf den Gehalt an diesen beiden Verunreinigungen zugleich, und zwar auf die Weise, dass wir aus einer ammoniakalischen Lösung von Jodkalium den Jodgehalt durch überschüssige Silberlösung fällen, und dabei den Chlor- und Bromgehalt in Lösung behalten, den letzteren wenigstens insoweit, dass die Uebersättigung der vom Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit durch Salpetersäure eine so starke Trübung zeigt resp. zeigen kann, dass die Grenze des Erlaubten überschritten wird. Ob diese Trübung von Chlorsilber oder von Bromsilber herrührt, ist für den Zweck der Prüfung gleichgültig: eine bei bestimmten Lösungsverhältnissen eintretende Trübung bis zur Undurchsichtigkeit verwirft das Präparat, mag sie vom einen oder vom andern herrühren.

Ich habe diese Ausführungsweise der Methode der Pharm. Germanica in diesem Archiv 1874, März, Seite 227 näher beschrieben, und dabei auch gesagt, dass sie 1 Procent Bromkalium mit Sicherheit verwirft.

Während nun v. M.'s Methode, wie oben angegeben, bei einem Gehalt von 1 bis 2 Procent fast gar kein Resultat, überhaupt aber unter 3 Procent noch kein schlagendes Resultat gab, so gab die Methode der Pharm. German. in meiner so eben citirten Ausführungsweise bei Procent sofort eine starke Opalisirung die nach 10 Minuten undurchsichtig genannt werden konnte. — Bei 2 Procent gab sie sofort eine dicke Opalisirung, die schon nach 5 Minuten in's Undurchsichtige überging. Die weiteren Proben mit 3 und 4 Procent Bromkalium brauchte ich gar nicht vorzunehmen.

Wir sind also durch unsere officiële Prüfungsmethode sowohl angewiesen, als auch in den Stand gesetzt, ein Jod-

kalium mit 1 Procent Bromkalium gänzlich zurückzuweisen; für unsere deutschen Verhältnisse ist daher die v. M.'sche Methode nicht empfindlich genug.

Zum Schluss fasse ich mein Urtheil über dieselbe dahin zusammen, dass ich sie innerhalb ihrer Sphäre d. h. für die Verunreinigung von etwa 3 Procent ab, und unter der Bedingung für zutreffend und stichhaltig erkläre, dass sie den Wasserzusatz zur Bromkaliumlösung nicht nach Tropfen, sondern nach Gewicht oder Maass vorschreibt, dass sie also auf 10 C.C. jener Lösung nicht 10 Tropfen, sondern 0,7 C.C. Wasser verlangt.

Das Fleisch des Ochsen und das Fleisch des Pferdes. Untersuchungen über ihre Zusammensetzung, ihren Nahrungswerth und ihren Handelspreis.

Von J. Leyder und J. Pyro.

(Aus dem Journal de Médecine de Bruxelles, Juni und Juli 1874, p. 493 und 10, im Auszuge mitgetheilt von C. G. Wittstein.)

Unter den zur allgemeinen Nahrung bestimmten Substanzen verdient das Fleisch unstreitig den ersten Platz. Kein anderes Nahrungsmittel enthält in gleichem Volum die verschiedenen für den menschlichen Organismus erforderlichen Nährstoffe in so passender Form und in so passendem Verhältniss. Kein anderes Nahrungsmittel ist leichter zu verdauen, direkter zu assimiliren, und mehr geeignet, die Frische des Körpers und Geistes zu unterhalten. Auch hat zum Aerger gewisser Träumer, welche den Gebrauch jeglicher thierischer Nahrung für den Menschen verbieten möchten, das Fleisch in dieser Beziehung eine immer grössere Wichtigkeit erlangt. So z. B. kam nach Payen auf jeden Einwohner in Paris im Jahre 1849: 145,65 g., 1856 : 161,65 g., 1862 : 204,32 g. Fleisch.

Allerdings besitzt nicht jedes Fleisch den gleichen Nahrungswerth. Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Arten, die Verhältnisse zwischen ihren Bestandtheilen würden da höchst interessante Aufschlüsse geben. Leider