

## Über den Nachweis von Jod und Brom im Harn.

V Von

Dr. Profan Cathcart aus Glasgow.

(Aus dem chemischen Laboratorium des pathologischen Instituts zu Berlin.)

(Der Redaktion zugegangen am 9. April 1903.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit «Die Nachweisung des Broms im Harn und Speichel» hat Sticker<sup>1)</sup> u. a. ausgeführt, daß der Nachweis des Broms keineswegs so leicht sei, wie man in der Regel annimmt, und namentlich nicht so leicht, wie der des Jods. Sticker hat damit unzweifelhaft Recht. Die Ursache davon liegt einerseits darin, daß die Bromreaktion lange nicht so charakteristisch ist, wie die Jodreaktion, andererseits darin, daß das Brom weit energischer auf organische Substanzen wirkt, durch diese gebunden wird, wie das Jod. Aus diesen Gründen gelingt der Nachweis des Jods im Harn direkt leicht, der des Broms entweder garnicht oder nur bei sehr großem Gehalt von Bromalkali. Zum Nachweis irgend kleinerer Mengen Brom ist, wenn man sich des in der analytischen Chemie üblichen Verfahrens bedienen will, stets die Zerstörung der organischen Substanz erforderlich. Hierzu kann man sich des Schmelzens des Harnrückstandes mit Soda und Salpeter bedienen, indessen hat es sich gezeigt (siehe die vorhergehende Mitteilung von E. Salkowski), daß die Gegenwart von Nitrit in der Schmelze, die natürlich unvermeidlich ist, den Nachweis des Broms einerseits erheblich stört, andererseits Brom vortäuschen kann, wo es nicht vorhanden ist. Man ist also auf die einfache Verkohlung angewiesen, muß aber auch diese mit einiger Vorsicht vornehmen,

1) Zeitschr. f. kl. Med. Bd. 45. Heft 5 u. 6.

da sich sonst Bromkalium resp. -natrium verflüchtigen kann. Der Nachweis ist in dem wässerigen Auszug der Kohle zu machen. Ich bemerke bezüglich desselben noch, daß für den Nachweis von Brom Schwefelkohlenstoff mehr geeignet zu sein scheint, wie Chloroform, man muß nur darauf achten, daß er absolut farblos ist, was nicht immer der Fall ist.

Die Schwierigkeiten wachsen noch, wenn der Harn gleichzeitig Jod enthält. Nach den gewöhnlichen Angaben soll in diesem Fall bei Zusatz von wenig Chlorwasser zu der angesäuerten Lösung der Schwefelkohlenstoff sich violett färben, bei Zusatz von mehr Chlorwasser und Umschütteln die violette Färbung allmählich verschwinden und der gelben des Broms Platz machen. Allein so typisch verlaufen die Erscheinungen bei den dünnen Lösungen, um die es sich hier handelt, durchaus nicht immer, man bekommt vielmehr in der Regel eine bräunliche Mischfarbe und wenn man nun viel Chlorwasser anwendet, so kann es kommen, daß die Färbung ganz verschwindet, indem das Brom zu Bromsäure oxydiert wird.

Ich habe mich nun bemüht, Unterscheidungsmerkmale zwischen Jod und Brom zu finden, und es ist mir dieses durch Anwendung von Petroleumäther gelungen.

Stellt man eine Reaktion mit Jodkaliumlösung an — immer dünne Lösungen vorausgesetzt —, versetzt dann die fertige Reaktionsmischung mit ca. 1 cem Petroleumäther, welcher auf der Oberfläche bleibt, schüttelt durch und wartet ein wenig, so sammelt sich bald der schwefelkohlenstoffhaltige Petroleumäther an der Oberfläche der wässerigen Flüssigkeit, durch Jod rosa bis violett gefärbt, an. Macht man denselben Versuch mit Brom, so ist der schwefelkohlenstoffhaltige Petroleumäther ganz farblos, augenscheinlich weil das Brom durch die Kohlenwasserstoffe gebunden wird. Man kann also auf diesem Wege in Mischungen das Jod mit seiner charakteristisch reinen Farbe demonstrieren. Hat man mehr Chlorwasser genommen, so kann auch der schwefelkohlenstoffhaltige Petroleumäther ganz farblos werden, aber auch in diesem Falle läßt sich das Jod, wie ich gefunden habe, auf folgendem Wege nachweisen. Man versetzt die Probe nachträglich mit ca. 1 cem Wasserstoff-

superoxyd von der gebräuchlichen Stärke, dann mit 1—2 Tropfen Natronlauge und schüttelt durch. Alsbald sammelt sich der Petroleumäther wieder an der Oberfläche, nunmehr aber durch Jod violett oder rosa gefärbt: auch die schwächste Rosafärbung ist beweisend. Eine Erklärung für diese seltsame Erscheinung muß ich vorläufig schuldig bleiben.

Es gelingt auf diesem Wege, noch in einem Harn, welcher 0,0125 % Bromkalium und 0,005 % Jodkalium enthält, Jod und Brom nebeneinander nachzuweisen, wenn man 5 ccm Harn anwendet und diesen verkohlt.

Die Jodreaktion allein ist bekanntlich viel empfindlicher. Wenn man 10 ccm Harn anwendet und diesen verkohlt, so kann man KJ noch auf dem gewöhnlichen Wege nachweisen, wenn im Harn nur 0,0005 % davon enthalten sind, d. h. 5 mg in 1 Liter.

Nun hat Sticker gegen die einfache Verkohlung eingewendet, daß der wässrige Auszug der Kohle oft gelb gefärbt sei und diese Färbung in den Schwefelkohlenstoff resp. das Chloroform übergehe. Es läßt sich nicht leugnen, daß dieses mitunter eintritt, namentlich wenn der Harn zufällig sehr konzentriert ist, indessen verhält sich diese Färbung bei der Petroleumätherprobe anders: sie geht zunächst in den Petroleumäther über, was beim Brom nicht der Fall ist, beim Stehen entfärbt sich dann der Petroleumäther und es scheiden sich bräunliche Häutchen zwischen der wässrigen Flüssigkeit und dem Petroleumäther aus. Abgesehen davon, kann man ja auch durch die Jodkaliumprobe (siehe die vorhergehende Mitteilung) entscheiden, ob die Gelbfärbung des Schwefelkohlenstoffs vom Brom herrührt oder nicht.

Im Anschluß daran habe ich noch zwei für den Nachweis von Brom resp. Jod und Brom angegebene Farbenreaktionen geprüft, nämlich 1. die von Jolles, 2. die von Baubigny und Carnot angegebene, die Sticker als Carnotsche empfiehlt.

Die Probe von Jolles,<sup>1)</sup> die auf der Violettärfärbung von mit

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 37, S. 439.

salzsaurem Dimethylparaphenyldiamin getränktem Papier beruht, soll nach folgender Vorschrift ausgeführt werden: 10 ccm des Harns werden in einem enghalsigen Kölbchen mit Schwefelsäure angesäuert und Kaliumpermanganat im Überschuß (also bis zur Rotfärbung) zugesetzt. In den Hals des Kölbchens wird ein angefeuchteter Streifen des p-Dimethylphenyldiamin-Papiers eingeschoben und das Kölbchen auf dem Wasserbad erwärmt: bei Anwesenheit selbst von Spuren von Brom entsteht auf dem Papier die charakteristische Färbung».

Nach der Angabe von Jolles ist die Probe außerordentlich empfindlich und gestattet, noch die Anwesenheit von 0,001 g Bromnatrium in 100 ccm Harn zu erkennen. Ferner soll sich die entsprechende Jodreaktion dadurch von der Bromreaktion unterscheiden, daß sie weit schwächer auftritt und einen gelbbraunen Ring hervorruft, sodaß selbst Spuren von Brom neben größeren Mengen von Jod deutlich nachgewiesen werden können. Für den Nachweis von Brom sollen ferner Jodverbindungen fast garnicht in Betracht kommen, weil die Jodide bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumpermanganat auf dem Wasserbad größtenteils zu Jodsäure oxydiert werden.

Meine Erfahrungen mit dieser Probe stimmen nicht ganz mit den Angaben von Jolles überein.

Nehmen wir den einfachsten Fall, daß Jod sicher nicht vorhanden ist und es sich nur darum handelt, die Frage zu entscheiden, ob Brom vorhanden ist oder nicht, so muß ich zugeben, daß die Probe für klinische Zwecke bei einiger Übung gut und brauchbar ist; sie empfiehlt sich außerdem auch durch ihre Einfachheit. Handelt es sich aber um sehr kleine Mengen von Bromkalium, selbst das Zehnfache der von Jolles angegebenen Quantität, also 0,01 in 100 ccm Harn, so stellt sich eine sehr bedenkliche Unsicherheit ein. Sehr unangenehm ist, daß sich das mit der 0,1%igen Lösung von Dimethyl-p-Phenyldiaminchlorhydrat getränkte Papier schon von selbst an der Luft rosa färbt, noch mehr, wenn man die Probe mit normalem Harn anstellt. Es ist, wenn man zwei Proben desselben Harns vor sich hat, von denen die eine mit kleinen

Mengen Bromkalium versetzt ist, die andere nicht, sehr schwer, wenn nicht unmöglich, mit Sicherheit zu unterscheiden, welches der normale Harn ist, welches der bromkaliumhaltige. Ferner weicht die Färbung, welche das Papier bei Anwesenheit von Jodkalium im Harn annimmt, so wenig von der durch das Brom bewirkten ab — sie ist mehr schiefergrau —, daß mir eine Erkennung von Brom neben Jod nicht möglich war.

Ganz dasselbe gilt von einer ähnlichen Probe mit Fluorescein, die Sticker empfiehlt. Sticker bezeichnet diese Probe als die Carnotsche, indessen ist von Carnot<sup>1)</sup> nur die Anwendung von Chromsäure und Schwefelsäure zum Freimachen des Broms angegeben, von Baubigny<sup>2)</sup> rührt die Empfehlung des Fluoresceins zur Erkennung des Broms her.

Die Probe wird ebenso angestellt, wie die von Jolles. Man versetzt den im Kolben befindlichen Harn mit ein wenig Chromsäure, säuert mit Schwefelsäure an und erhitzt, nachdem man einen Streifen Fluoresceinpapier (Fluorescein in 40–50%iger Essigsäure gelöst, damit Streifen Filtrierpapier getränkt und an der Luft leicht getrocknet) in den Hals des Kolbens eingeschoben oder als Kappe über die Mündung gelegt hat. Bei Gegenwart von Brom tritt Rotfärbung ein unter Bildung von Eosin. An der Luft färbt sich das gelbe Eosinpapier nicht von selbst rötlich, aber eine leichte Rosafärbung gibt auch normaler Harn und schwach bromhaltiger (etwa 0,02% KBr), auch nicht mehr als eine solche, sodaß man bei leichter Rosafärbung ganz im Unsichern darüber bleibt, ob Brom vorhanden ist oder nicht. Worauf die leichte Rosafärbung bei normalem Harn beruht, vermag ich nicht zu sagen. Ich kann mich daher der warmen Empfehlung dieser Probe von Sticker nicht anschließen. Die Probe ist bequem, aber bei geringem Gehalt zweideutig: sieht man eine leichte Rosafärbung schon als beweisend an, dann läuft man Gefahr, überall Brom zu finden, auch wo es garnicht da ist, hält man nur eine ausgeprägte Färbung für beweisend, dann ist die Probe nicht fein genug.

1) Compt. rend. de l'Ac. des Sc. Bd. 126, S. 181.

2) Ebendas. Bd. 125, S. 654.