

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 14 (1923)

Heft: 4

Artikel: Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur

Autor: Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983052>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 09.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

MITTEILUNGEN
AUS DEM GEBIETE DER
LEBENSMITTELUNTERRSUCHUNG UND HYGIEINE
VERÖFFENTLICHT VOM EIDG. GESUNDHEITSAMT
TRAVAUX DE CHIMIE ALIMENTAIRE
ET D'HYGIÈNE

PUBLIÉS PAR LE SERVICE FÉDÉRAL DE L'HYGIÈNE PUBLIQUE

ABONNEMENT: Schweiz Fr. 10.— per Jahrgang. — Suisse fr. 10.— par année.
Preis einzelner Hefte Fr. 1.80. — Prix des fascicules fr. 1.80.

BAND XIV

1923

HEFT 4

Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.

Von Dr. Th. von FELLENBERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,
Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

I.

Inhalt.

1. Historischer Ueberblick.
2. Untersuchungen von jodierten Salzen.
3. Kolorimetrische und titrimetrische Bestimmung kleinster Jodmengen.
4. Ueber den Judgehalt von Speisesalzen.
5. Ueber den Judgehalt von Bromsalzen.
6. Judgehalte von Trink- und Flusswässern.
7. Untersuchungen über den Judgehalt der Luft.
8. Untersuchungen über den Judgehalt der Niederschläge.
9. Untersuchungen über den Judgehalt von Kohlen, Asche und Russ.
10. Untersuchungen über den Judgehalt von Nahrungsmitteln und einigen andern pflanzlichen und tierischen Produkten.
11. Zusammenfassung.

1. Historischer Ueberblick.

Da die schweizerische Kropfkommission sich seit einiger Zeit mit der Kropfprophylaxe durch Verabreichung sehr kleiner Jodmengen befasst, wurde mir vom Direktor des schweizerischen Gesundheitsamtes, Herrn Dr. *Carrière*, Präsident der schweizerischen Kropfkommission, die Aufgabe zu Teil, Untersuchungen über die Bestimmung kleinster Jodmengen und über das Vorkommen von Jod speziell in Nahrungsmitteln verschiedener schweizerischer Gegenden, aber auch in andern Naturprodukten, vorzunehmen.

Bereits vor 60—70 Jahren ist von dem Franzosen *Ad. Chatin*¹⁾ die Behauptung aufgestellt worden, endemischer Kropf und Kretinismus liessen sich verhüten durch Verabreichung sehr kleiner Jodmengen. Es lohnt sich, auf die wichtigen Arbeiten dieses Forschers hier etwas näher einzugehen.

Chatin wies Spuren von Jod so ziemlich in allen Naturprodukten nach. 1850 fand er es in beträchtlichen Mengen in der Brunnenkresse und andern Wasserpflanzen, welche gegen Skrophulose, Tuberkulose und endemischen Kropf seit langem in Gebrauch waren. In geringeren Mengen war es in Landpflanzen nachzuweisen. Das Jod soll nicht in den Geweben gebunden, sondern frei im Zellsaft als Alkalijodid gelöst sein. Der Jodgehalt soll nicht von der Natur, sondern nur vom Standort der Pflanzen abhängen. Pflanzen aus allen fünf Erdteilen erwiesen sich als jodhaltig. Auch die fossilen Pflanzenreste, besonders Steinkohle und Graphit, aber auch Torf und in geringem Masse Lignit sind jodhaltig.

Wie in den Pflanzen, so wurde auch in allen Tieren Jod gefunden und zwar wieder mehr in Süßwasser-, als in Landtieren. Das Vorkommen in Meeresorganismen war bereits bekannt.

Nahezu jedes natürliche Wasser enthält Jod. Von ungefähr 400 untersuchten Fluss-, Brunnen- und Sodwässern wurde nur in 7% kein Jod gefunden. Wässer aus eisenhaltigem Gestein zeigten sich als besonders jodreich, harte, viel Kalk und Magnesia enthaltende Wässer verlieren ihr Jod schnell. Durch Gletscher gespeiste Flüsse sind sehr jodarm. Die Flüsse sind meist jodreicher als die Quellwässer.

Auch in den vergorenen Getränken ist Jod vorhanden und zwar wechselt der Gehalt der Weine je nach der Provenienz. Bei der Milch erwies sich der Jodgehalt als umgekehrt proportional der Sekretionsmenge. Auch Eier sind recht jodreich. Der Gehalt der Ackererde schwankt je nach der geologischen Formation.

Verschiedene Umstände führten *Chatin* zur Ueberzeugung, dass auch in der Luft Jod vorhanden sein müsse, so das langsame Verschwinden des Jods in den meisten Wässern, seine sofortige Verflüchtigung beim Kochen und seine Gegenwart im Destillat, sein schnelles Verschwinden in harten Wässern, auch wenn diese aus sehr jodreicher Erde stammen, ferner die Gegenwart von Jod im Regenwasser.

Das in der Atmosphäre enthaltene Jod liess sich denn auch durch Absorption mit verdünnter Pottaschelösung gewinnen und nachweisen. In 4 m³ Luft von Paris wurden $1/500$ mg Jod gefunden. Wenn man annimmt, dass die täglich von einem Menschen veratmete Luft 8 m³ beträgt, so würde ein Einwohner von Paris täglich $1/250$ mg Jod einatmen. Davon sollen $3/4$ resorbiert und $1/4$ wieder ausgeatmet werden.

¹⁾ Compt. rend. 1850, **30**, 352, **31**, 280; 1851, **32**, 669, **33**, 529, 584; 1852, **34**, 14, 51, 409, **35**, 127; 1853, **36**, 652, **37**, 723, 934; 1854, **38**, 83, **39**, 1083; 1858, **46**, 400; 1860, **50**, 420; 1876, **82**, 128.

Dieselbe Menge soll etwa in 2 Liter mittelmässig jodiertem Wasser vorhanden sein. Der Judgehalt der Luft wird indessen beeinflusst durch die Temperatur, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft, die Tages- und Jahreszeit, die herrschenden Winde, Regenhäufigkeit, Stürme, die Orientation des Landes und vielleicht durch den Judgehalt der Erde und der Wässer, durch die Richtung und Enge der Täler, die Höhenlage, die Nachbarschaft des Meeres oder grosser Süsswasserflächen u. a. m.

Der Judgehalt des Regenwassers betrug in Paris $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{12}$ mg in 10 Litern. Bei andauerndem Regen nimmt der Gehalt stark ab.

Chatin führte eingehende Untersuchungen von Luft und Wässern an sehr verschiedenen Orten aus. Beim Aufsteigen in die Täler der Pyrenäen und Alpen wurde im allgemeinen mit zunehmender Höhenlage stets weniger Jod gefunden. Hand in Hand mit dieser Abnahme traten Kropf und Kretinismus auf. *Chatin* schloss daraus auf einen ursächlichen Zusammenhang zwischen dem endemischen Kropf und dem Mangel an Jod in der Natur. Daneben erkennt er auch den allgemeinen hygienischen Bedingungen einen gewissen Einfluss zu. Er unterscheidet zwischen speziellen und allgemeinen Ursachen der Endemie und sieht als spezielle Ursache die zu geringe Menge aufgenommenen Jodes an. Dazu kommen als allgemeine oder accessorische Ursachen feuchte und eingesteckte Luft, niedere, enge, geschlossene, schlecht situierte Wohnungen, Mangel an Licht und an Winden, die dann feucht sind und kein Jod führen, die äussere Gestaltung der Berge, die sich mit den erwähnten Umständen verbindet, eine ungenügende Nahrung, schmutzige Kleider, die die Hauttätigkeit erschweren, sauerstoffreies Wasser, ferner der Einfluss des Alters, Geschlechts, Temperaments, erbliche Veranlagung, gewisse Beschäftigungen und Gewohnheiten, wie das Tragen schwerer Lasten auf dem Kopfe.

Chatin unterscheidet 4 Zonen der Kropfhäufigkeit:

1. Zone, normal (Paris): Kropf und Kretinismus unbekannt. Das von einem Menschen in 24 Stunden veratmete Luftquantum (7—8 m³ nach Dumas), die getrunkene Wassermenge, die aufgenommene Nahrung enthalten je $\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{200}$ mg Jod.

2. Zone (Soissons): Kropf selten, Kretinismus unbekannt. Unterscheidet sich von der 1. Zone nur durch hartes, jodfreies Wasser.

3. Zone (Lyon und Turin): Kropf mehr oder weniger häufig, Kretinismus nahezu unbekannt. Die Jodmenge ist auf $\frac{1}{500}$ — $\frac{1}{1000}$ mg zurückgegangen.

4. Zone (Alpentäler): Kropf und Kretinismus endemisch. Die in Luft, Wasser und Nahrung aufgenommene Jodmenge ist höchstens $\frac{1}{2000}$ mg.

Chatin empfiehlt zur Bekämpfung bzw. Verhütung des Kropfes Sammeln von Regenwasser, dem zur Vermeidung des Jodverlustes Spuren von Pottasche zuzusetzen sind oder geeignete Auswahl jodhaltiger Quel-

len, ferner Bezug von Nahrungsmitteln aus kropffreien Gegenden. Gebrauch von Wein, von Brunnenkresse aus guten, fliessenden Wässern, gute tierische Kost, Eier und schliesslich Konsum jodierten Salzes, welches bereits durch *Boussingault* und *Jules Grange* angegeben worden war.

Ueber den Kreislauf des Jodes scheint sich *Chatin* ungefähr folgende Vorstellung zu machen. Aus den meisten Süßwässern, wie auch aus dem Meer entweichen fortdauernd kleine Mengen Jod, offenbar in elementarer Form, und gehen in die Atmosphäre über. Ebenso wird das Jod der verwesenden Pflanzen und Tiere in Freiheit gesetzt und gelangt ebenfalls in die Luft. Durch die atmosphärischen Niederschläge wird das Jod ausgewaschen und kommt wieder zur Erde zurück, wo ein Teil in den Boden und von da in die Pflanzen und Tiere, ein anderer Teil in die Wässer gelangt. Die Wässer erhalten einen Teil ihres Jodes ausserdem aus den Gesteinen, welche sie durchfliessen.

Die Arbeiten *Chatins* wurden im Jahre 1852 durch eine von der Académie des Sciences de Paris eingesetzte Kommission, bestehend aus den Herren *Thénard*, *Magendie*, *Dumas*, *Gaudichaud*, *Elie de Beaumont*, *Pouillet*, *Regnault* und *Bussy* als Berichterstatter nachgeprüft.

Die Kommission hat sich recht eingehend mit *Chatins* Arbeiten befasst. Immerhin konnte sich die eigentliche Nachprüfung nur auf verhältnismässig wenige Produkte erstrecken. Die Kommission prüfte Fische, Seinewasser, verschiedene Pflanzen aus der Umgegend von Paris, Holzasche, Regenwasser. In allen Fällen konnte sie in Uebereinstimmung mit *Chatin* Jod nachweisen. Sie ist überzeugt, dass die allgemeine Verbreitung des Jodes in der Natur, wie *Chatin* sie aufgefunden hat, zu Recht besteht. *Chatins* Theorie über den Zusammenhang zwischen Jodarmut und dem Auftreten des endemischen Kropfes wird hingegen nicht anerkannt. Die Tatsachen, auf die *Chatin* sich stützt, erscheinen der Kommission noch zu wenig zahlreich und nicht überzeugend genug, um jetzt schon in dieser Frage zu entscheiden.

Wenn man sich die enorm kleinen Mengen vergegenwärtigt, in denen Jod in der Atmosphäre vorkommt, die Unsicherheit darüber, in welcher Form es darin vorhanden ist und über die Verbindungen, denen es angehört, so erscheint es der Kommission zweifelhaft, ob Jod in diesen Mengen wirklich den Einfluss auf Kropf und Kretinismus ausüben könne, den *Chatin* ihm zuschreibt.

Ferner ist Jod flüchtig und kann durch gewisse Körper ganz oder teilweise in Freiheit gesetzt werden, was seine genaue Bestimmung ausserordentlich erschwert, wenigstens unter den Bedingungen, unter denen *Chatin* arbeitet.

Man hat deshalb allen Grund, sehr vorsichtig zu sein in den Schlussfolgerungen, die man aus den vergleichenden Analysen der Luft, der

Wässer und der Nahrungsmittel zieht, um daraus die Jodmenge zu berechnen, die durch den Menschen aufgenommen werden soll.²⁾

Ein ähnliches Urteil fällt dieselbe Kommission über Arbeiten von *Marchand* über den Jodgehalt von Wässern. Auch *Marchand* zog — ob durch *Chatin* beeinflusst oder nicht, mag dahingestellt bleiben — aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass der endemische Kropf und Kretinismus vom Jodmangel der Trinkwässer herrühre.

Obschon also die genannte Kommission die qualitativen Ergebnisse von *Chatins* Arbeiten voll anerkennt und nur an der Richtigkeit der quantitativen Bestimmungen und der Schlussfolgerungen betreffend Kropf und Kretinismus zweifelt, so hat es doch nicht an Chemikern gefehlt, welche überhaupt in den genannten Produkten kein Jod auffinden konnten und die Angaben *Chatins* ganz allgemein als unrichtig abwiesen. Teils glaubten sie, *Chatin* sei durch die Verwendung jodhaltiger Pottasche getäuscht worden, obschon *Chatin* ausdrücklich darauf aufmerksam macht, dass alle Pottasche des Handels jodhaltig sei und den Weg zu ihrer Reinigung angibt. Andere Gegner bezweifelten die Richtigkeit der Endreaktion. Uns interessiert speziell eine Dissertation von *Nadler* aus Zürich vom Jahre 1861, die sich mit schweizerischen Verhältnissen befasst.

Bevor wir darauf eingehen, wollen wir die Untersuchungsmethode *Chatins*, wie er sie im Jahre 1876 nochmals zusammenfassend angegeben hat, kurz beschreiben. Ein eingehendes Referat darüber findet sich in der Zeitschrift für analytische Chemie vom selben Jahre.³⁾

Als Reagentien kommen Kaliumcarbonat, destilliertes Wasser und Alkohol in Betracht. Das Kaliumcarbonat wird, um es jodfrei zu erhalten, aus mehrfach umkristallisiertem Kaliumbicarbonat oder mehrfach umkristallisiertem Weinstein bereitet. Die letzten Spuren Jod lassen sich durch Waschen mit Alkohol entfernen. Das destillierte Wasser und der Alkohol werden durch Destillation über etwas Pottasche vom Jod befreit.

Zur Untersuchung eines Fluss- oder Trinkwassers versetzt man dieses mit überschüssigem Kaliumcarbonat, dampft teilweise ein und entfernt die ausgeschiedenen Calcium- und Magnesiumsalze durch Dekantieren. Dann dampft man sorgfältig ein und glüht schwach, um die organische Substanz zu zerstören. Je mehr organische Substanz da ist, desto grösser muss der Ueberschuss an Kaliumcarbonat sein. Ist genügend davon angewendet worden, so wird der Rückstand beim nunmehrigen

²⁾ Dies Urteil ist sehr wohl zu begreifen zu einer Zeit, da man den Jodgehalt der Schilddrüse noch nicht kannte und daher nicht verstehen konnte, dass für den Stoffwechsel dieses Organs die Einnahme sehr kleiner Jodmengen unbedingt notwendig ist. Es ist übrigens merkwürdig, dass *Chatin* bei seinen so ausserordentlich umfangreichen Untersuchungen den Jodgehalt der Schilddrüse nicht entdeckt hat, da er doch dem Jodmangel ihre Erkrankung zuschrieb.

³⁾ Siehe genannte Zeitschr., 1876, 15, 458.

gen Verreiben mit 90%igem Alkohol teigig durch Aufnahme des im Alkohol enthaltenen Wassers. War der Ueberschuss zu klein, so ist ein Verlust an Jod sicher eingetreten. Der Glührückstand wird mehrmals, in der Regel 3 mal, mit Alkohol ausgezogen, die Alkohollösung nach Zusatz derselben Menge destillierten Wassers in einer Platinschale verdampft und wieder schwach geäugt. Der Rückstand darf kaum wahrnehmbar sein, sonst wird er wieder in derselben Weise mit Alkohol ausgezogen. Der Rückstand wird nun in 1—2 Tropfen Wasser gelöst, welche man mit einem Glasstäbchen auf dem Boden der Schale hin und herbewegt, um alles Jodid zu lösen. Dann teilt man die Flüssigkeit mit dem Glasstäbchen in 3—4 Teile, die man auf Porzellanschälchen verteilt. Zu dem einen fügt man Palladiumchlorür, welches mit Jodid schwarzes Palladiumjodid bildet; die 3 andern Tropfen versetzt man mit etwas frisch bereitetem Stärkekleister, setzt zum ersten Salpetersäure, zum zweiten käufliche Schwefelsäure, zum dritten Chlorwasser und, wenn man noch einen vierten Tropfen zur Verfügung hat, Eisenchlorid. Blaufärbung dieser Proben zeigt Jod an. Dazu ist zu bemerken, dass die Reaktionen mit Salpetersäure und mit Chlorwasser im Falle des Versagens unsicher sind, da ein Ueberschuss dieser Reagentien die Jodwasserstoffsäure zu Jodsäure oxydiert.

Der Nachweis in Ackererde, in Metallen, in Schwefel etc. wird geführt, indem man die fein pulverisierten Körper mit siedender Pottaschelösung auszieht und die erhaltene Flüssigkeit wie oben angegeben behandelt.

Salzhaltiges Wasser (Meerwasser etc.) sowie Chlor und Salpetersäurehaltige Wässer werden mit Eisenchlorid versetzt, zu drei Viertel abdestilliert, das Destillat in einer etwas Pottasche enthaltenden Vorlage aufgefangen und weiter verarbeitet, wie oben angegeben.

Der Sicherheit halber ist es gut, gleichzeitig einen Parallelversuch mit den Reagentien allein vorzunehmen.

Pflanzliches und tierisches Material wird unter Pottaschezusatz verascht und die Asche wie oben verarbeitet.

Nadler glaubt mit Unrecht, dass nach *Chatin* Irrtümer durch Anwesenheit von Rhodanverbindungen entstehen könnten, die beim Vermischen mit Unteralpetersäure oder Chlorwasser durch Bildung von Pseudoschwefelcyan zwiebelrote bis rosenrote bis bläuliche Färbungen geben sollen, die für die Jodreaktion gehalten werden könnten. Er versetzt daher die auf wenige cm^3 konzentrierte Lösung mit etwas Salzsäure und mit Eisenchlorid oder gasförmiger Unteralpetersäure, bedeckt das Gläschen mit einem mit Stärkekleister bestrichenen Papier und erwärmt. Bei Anwesenheit von 0,005—0,008 mg Jod tritt eine Blaufärbung des Stärkekleisters ein. Diese Reaktion ist bedeutend weniger empfindlich, als die von *Chatin* angegebenen Reaktionen. Dazu kommt der Umstand, dass *Nadler* für seine Untersuchungen in Zürich

viel jodärmere Produkte zur Verfügung hatte, als *Chatin* in Paris. Er fand denn auch kein Jod in 4—10 m³ Luft, ebensowenig in 50 Liter Brunnen- oder Seewasser. Auch bei Wasserpflanzen, 2 kg *Potamogeton crispus*, 2 mal bei 1 kg *Nasturtium officinale* (Brunnenkresse) aus dem Zürchersee, ferner in Brot, in 6 Liter Kuhmilch, 3 Liter Ziegenmilch, 50 und 20 Eiern suchte er vergebens nach Jod. Einmal wurde bei Verarbeitung von 18 Eiern eine schwache Reaktion erhalten, die *Nadler* so deutet, dass die Hühner etwas Jodhaltiges verschluckt haben sollen. Er erwähnt unter anderm auch, dass *Macadam* 36 Tonnen Schneewasser verarbeitet habe, ohne Jod darin nachweisen zu können.

Für die Luftuntersuchungen hat *Nadler* entschieden viel zu wenig Material verwendet. Bei den andern Produkten dürfte er ziemlich nahe an die untere Grenze der Nachweisbarkeit gekommen sein, ohne sie, abgesehen von der Untersuchung der 18 Eier, ganz zu erreichen. Unseres Erachtens hätte er wenigstens bei *Nasturtium* auch mit seiner wenig empfindlichen Methode zu einem positiven Ergebnis gelangen sollen. Er hat demnach jedenfalls noch andere Fehler begangen, aller Voraussicht nach beim Veraschen.

Diese negativen Ergebnisse, die verschiedene Chemiker hatten, zeigen, wie gross die Schwierigkeiten bei der Jodbestimmung sind. Sie waren auch der Grund, dass *Chatins* Arbeiten allmählig in Misskredit und schliesslich in Vergessenheit gerieten. Selbstverständlich können aber negative Resultate, die von ungeschicktem Arbeiten herrühren, nicht als sicherer Gegenbeweis gegen positive Ergebnisse dienen. Ich selbst habe auch bei meinem ersten Versuche, ohne noch die Vorschrift *Chatins* zu kennen, der ich übrigens niemals genau gefolgt bin, in 80 kg Gras kein Jod nachweisen können, während mir später die Bestimmung mit 200 g gelang.

Die vielen Forscher, welche sich mit der Bestimmung des organischen Jodes in pflanzlichem und tierischem Material beschäftigten, verfuhren alle ungefähr nach demselben Prinzip. Man verbrennt stets unter Zusatz irgend eines basischen Stoffes mit oder ohne Oxydationsmittel, laugt aus, neutralisiert nahezu, entfernt, wenn man von viel Material ausging, in der Regel die Hauptmenge der Salze durch Eindampfen und Ausziehen mit Alkohol und bestimmt das Jod entweder kolorimetrisch nach Extraktion mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff oder einem andern geeigneten organischen Lösungsmittel oder man titriert es mit Thiosulfatlösung. Bei grösseren Mengen kann die Titration direkt mit der Chloroformlösung vorgenommen werden, bei kleineren oxydiert man das Jod oder das Jodid mit Hilfe von Chlor oder Permanaganat zu Jodsäure und lässt diese auf Alkalijodid einwirken, wobei jedes Molekül Jodsäure durch korrelative Oxydation und Reduktion 6 Moleküle Jod in Freiheit setzt, die dann titriert werden können.

Das kolorimetrische Verfahren wurde zuerst von *Rabourdin* im Jahre 1850 angegeben.

Von neuern Untersuchungen pflanzlicher und tierischer Materialien mögen die Ergebnisse von *P. Bourcet*⁴⁾ erwähnt werden. Er untersuchte 26 verschiedene Meerfische und andere Meerestiere und fand im kg Jodmengen von 0,2—2 mg. Besonders interessant sind auch seine Untersuchungen von Pflanzen. Er analysierte 28 Pflanzen aus 9 verschiedenen Familien, die alle auf demselben Boden gewachsen waren, in reifem Zustand auf Jod.⁵⁾ Der Judgehalt des Bodens betrug 0,83 mg pro kg. *Bourcet* fand bei Solaneen 0—0,07 mg Jod, bei Cucurbitaceen 0—0,017, bei Cruciferen 0—0,24, bei Chenopodien 0,021—0,38, bei Leguminosen 0,013—0,32, bei Liliaceen 0,12—0,94, bei Polygoneen 0,047, bei Umbelliferen 0—0,14, bei Synantheren 0—0,096.

Unter denselben Bedingungen nehmen gewisse Pflanzen viel Jod auf, andere keine Spur. Verschiedene Familien, z. B. Chenopodien und Liliaceen absorbieren viel mehr Jod, als etwa die Solaneen und Umbelliferen. *Chatins* Ansicht, der Judgehalt der Pflanzen hänge nur vom Standort ab, ist somit in dieser Allgemeinheit nicht richtig.

*Winterstein*⁶⁾ untersuchte ebenfalls Pflanzen auf Jod. Er ist der Ansicht, Jod trete in vegetabilischem Material nur zufällig auf. Von 30 untersuchten Phanerogamen fand er nur in 5 Fällen Jod in Mengen von Tausendstel Prozenten, nämlich in Beta vulgaris, Solanum tuberosum, Apium graveolens, Lactuca sativa und Daucus carota. *Bourcet* hatte in Solanum tuberosum und in Daucus carota kein Jod nachweisen können. Dass *Winterstein* in so vielen Fällen kein Jod fand, röhrt weniger vom angewendeten Verfahren her, als von der geringen Menge des angewendeten Materials. Meist verarbeitete er nur 10, höchstens aber 50 g lufttrockenes Material.

Dass Seetang sehr jodreich ist, ist altbekannt. *J. Hendrik*⁷⁾ fand bei Laminaria digitata in den Stengeln 0,094, in den Blättern 0,084%, bei L. stenophylla in den Stengeln 0,061, in den Blättern 0,064%, bei Fucus vesiculosus 0,010, F. nodosus 0,026 und bei F. serratus 0,013% Jod. Das sind also 100—940 mg pro kg. *O. Loew*⁸⁾ macht darauf aufmerksam, dass Kropf und Kretinismus in Japan, wo viel jodhaltige Algen gegessen werden, unbekannt sei und empfiehlt, diese Algen auch bei uns als Gemüse einzuführen.

Untersuchungen über den Zustand, in dem das Jod in der Luft vorkommt, verdanken wir *A. Gauthier*⁹⁾. Er prüfte Luft von verschiedenen Lokalitäten, Stadt-, Wald-, Gebirgs- und Meeresluft. Er filtrierte sie

⁴⁾ Compt. rend. 128, 1120—1122.

⁵⁾ Compt. rend. 129, 768—770.

⁶⁾ Ztschr. phys. Chem., 1919, 41, 54—58.

⁷⁾ C. 1916, II, 355.

⁸⁾ C. 1919, I, 385.

⁹⁾ Compt. rend. 1899, 128, 643.

durch Glaswolle und liess sie dann durch Kalilauge streichen. Die Glaswolle wurde nachher ausgewaschen und der gelöste und der ungelöste Anteil für sich untersucht. Durch die Glaswolle sollte Jod in organisierter Form, als Algen, Sporen und andere Mikroorganismen im unlöslichen Anteil und allfällige Alkali- und Erdalkalijodide im löslichen Teil zurückgehalten werden, die Kalilauge sollte das gasförmige Jod, also das freie und das als Jodwasserstoffsäure gebundene aufnehmen. *Gauthier* konnte in keinem Falle flüchtiges Jod nachweisen, ebensowenig wasserlösliche Jodide. Hingegen fand er Jod in fester, wasserunlöslicher Form und zwar bedeutend mehr in der Meeresluft ($0,0167$ mg pro m^3), als in derjenigen von Paris ($0,00135$ mg pro m^3). In der Berg- und Waldesluft fehlte das Jod auch in dieser Form.

Diese Untersuchungen sind ohne Zweifel sehr genau durchgeführt worden, was die Versuchsanordnung, die sorgfältige, langsame Absorption und die Vorsichtsmassregeln bei der kolorimetrischen Bestimmung anbetrifft. Hingegen muss betont werden, dass sie mit zu geringen Mengen ausgeführt worden sind, um die Frage nach dem Vorkommen flüchtigen Jodes in der Atmosphäre endgültig zu entscheiden. *Gauthier* verwendete nur $3,84 m^3$ Luft von Paris, $0,28 m^3$ Wallduft, $0,185 m^3$ Bergluft und $0,33 m^3$ Meeresluft. Er nimmt an, dass das Jod der Atmosphäre nur in Form von Mikroorganismen im Staub vorhanden sei. Diese Mikroorganismen sollen vom Meere her stammen und durch Verstäuben des Meerwassers in die Luft gelangen.

Mit diesen Untersuchungen lässt sich die Annahme *Chatins*, der menschliche Organismus könne sich das bei der Atmung aus der Luft aufgenommene Jod zu nutze machen, schwer in Einklang bringen.

*Gauthier*¹⁰⁾ ging nun dazu über, Meerwasser zu untersuchen, vorerst Oberflächenwasser aus dem atlantischen Ocean. Er filtrierte das Wasser durch Porzellan. Im Filtrat war kein Jod als Jodid nachzuweisen, wohl aber welches in organischer, wasserlöslicher, aber alkoholunlöslicher Form. Wurde das Meerwasser bis zur Kristallisation eingedampft und dann mit Alkohol gefällt, so ging kein Jod in die alkoholische Lösung.

Auf dem Porzellanfilter blieb eine schleimige Masse, das Plankton, in welchem sich Organismen in reicher Menge nachweisen liessen, besonders Diatomeen. Dieser Rückstand, der kaum $0,01$ g wog, enthielt $0,52$ mg Jod. Diese Mikroorganismen erwiesen sich also als ausserordentlich jodreich. Die Hauptmenge des Jods, $1,8$ mg pro Liter, war aber im Filtrat in organischer Bindung. Also auch im Meer war nur organisch gebundenes Jod nachzuweisen, wie in der Luft.

Gauthier untersuchte nun Meerwasser vom Mittelmeer aus verschiedenen Tiefen, indem er sich fragte, ob in grossen Tiefen, in welche das Tageslicht kaum mehr hinunterdringt und wo das Wachstum des Plank-

¹⁰⁾ Compt. rend. 128, 1069; 129, 9.

tons aufhört, die Verhältnisse vielleicht anders liegen möchten. Das war auch wirklich der Fall. *Gautier* hatte Wasser von 880 und 980 m Tiefe zur Verfügung. Die Menge des gelösten organischen Jodes war in der Tiefe zwar ähnlich, wie an der Oberfläche; hingegen nahm das Jod in organisierter Form sehr ab und das anorganisch gebundene war dafür stark vermehrt.

Folgende Zahlen zeigen dies. Sie geben den Gehalt an Jod in mg pro Liter an.

	Auf dem Porzellan-filter	Organisch löslich	Anorganisch	Summe
Meereswasser von der Oberfläche	0,286	1,960	0	2,246
Meereswasser aus 880 m Tiefe .	0,100	2,130	0,150	2,380
Meereswasser aus 980 m Tiefe .	0,065	1,890	0,305	2,260

Das sind alles ausserordentlich hohe Werte gegenüber dem, was andere Forscher gefunden haben.

Später wiederholte *Gauthier* die Untersuchungen von Wasser aus dem Mittelmeer und dem atlantischen Ocean in langen Zeiträumen zwischen 1899 und 1909, indem er Proben bis zu 4000 m Tiefe verarbeitete. Er fand nun durchwegs viel kleinere Werte, als bei seinen ersten Untersuchungen. Gelegentlich fehlte das gelöste Jod ganz und nur Spuren von an Plankton gebundenem traten auf.

Zu einem ganz andern Resultat in bezug auf den Jodgehalt des Meerwassers kam *Winkler*. Er untersuchte Oberflächenwasser aus der Adria und fand darin im Liter 0,038 mg Gesamtjod, wovon 0,008 mg als Jodid, der Rest als Jodat vorhanden war. Organisch gebundenes Jod fand *Winkler* nicht. Nach dem Eindampfen und Schmelzen mit Aetznatron trat keine Vermehrung des Gesamtjodes ein. Das Jodid bestimmte *Winkler* durch Ausschütteln eines Liters Wasser mit 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff nach dem Ansäuern und Versetzen mit Nitrit. Aus dem Tetrachlorkohlenstoff wurde das Jod durch eine kleine Menge schwefliger Säure wieder herausgeholt und wieder mit dem organischen Lösungsmittel ausgeschüttelt und diese Operation nochmals wiederholt, so dass man das Jod schliesslich in 0,5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff hatte. Um das Jodat mitzubestimmen, wurde dieses vor der Bestimmung mit arseniger Säure reduziert. Zur kolorimetrischen Vergleichung behandelte *Winkler* ein künstliches, mit Jodid und Jodat versetztes Meerwasser in genau derselben Weise.

Die Resultate *Gauthiers* und *Winklers* sind vollständig verschieden. Man hat den Eindruck, als ob das Wasser in verschiedenen Meereggenden und vielleicht auch zu verschiedenen Zeiten recht verschieden zusammengesetzt sei in bezug auf Jod.

¹¹⁾ Compt. rend. 1920, 170, 262.

*Gauthier*¹²⁾ wies auch in vielen Gesteinen Jod nach und fand, dass Urgesteine solches stets enthalten. Er ging dabei sehr gründlich vor. Das feingepulverte Gestein wurde zur Untersuchung mit Kali geschmolzen und das Jod so in Lösung gebracht.

Auch über das Vorkommen von Jod in Salzen, bzw. Salzmineralien liegen eine Anzahl Arbeiten vor. *E. Erdmann*¹³⁾ reicherte das Jod durch fraktionierte Kristallisation, dann durch fraktionierte Fällung mit Silbernitrat an, setzte aus dem ausgeschiedenen Silberjodid das Jod in Freiheit und bestimmte es kolorimetrisch. Er fand pro kg Salz in

Kainit von Kalusz	0,87	mg Jod	
Steinsalz von Kossow	0,17	» »	
Hartsalz von Bleicherode	0,01	» »	
Sylvin des Hartsalzes von Neustassfurt	0,042	» »	
Jüngerer Steinsalz	0,0075	» »	
Seesalz von Berre	0,083	» »	
Sels mixtes von Berre	mehr als	0,103	» »
Carnallit von Kalusz und von Neustassfurt	0	» »	

*Winkler*¹⁴⁾ fand in einzelnen Sorten Sylvin und Carnallit Jod, in andern fehlte es.

Diese Untersuchungen erwähnen wir speziell deshalb, weil die erwähnten Salze teilweise als Düngemittel verwendet werden.

Ein ganz neues Interesse gewann das Vorkommen des Jodes in der Natur durch die Entdeckung *E. Baumanns*¹⁵⁾ aus dem Jahre 1895, dass Jod einen integrierenden Bestandteil der Schilddrüse ausmacht. Er isolierte einen Thyrojodin benannten Körper mit einem Gehalt von 10% Jod, der beim physiologischen Versuch alle Wirkungen der verabreichten Schilddrüse selbst besitzt und somit als der wirksame Bestandteil der Schilddrüse erkannt wurde. In der Drüse ist das Thyrojodin grössten teils an Eiweiss gebunden. Die Jodbestimmung führte *Baumann* nach dem Schmelzen der Drüsensubstanz mit Alkali und Salpeter auf kolorimetrischem Wege durch Ausschütteln der angesäuerten, nitrithaltigen Lösung mit Chloroform durch. Je nach der Provenienz der Schilddrüsen fand *Baumann* wechselnde Jodgehalte.

Diese Untersuchungen wurden ausserordentlich oft an tierischen und menschlichen Schilddrüsen wiederholt. Im Durchschnitt scheint der Gehalt bei kropfig entarteten Schilddrüsen niedriger zu sein, als bei gesunden; aber auch normale Drüsen mit sehr niedrigem Jodgehalt kommen vor. Gelegentlich soll dieses Element sogar ganz fehlen, ein Punkt, der mit den empfindlichsten Methoden nachgeprüft werden sollte. Nach *Herzfeld*

¹²⁾ Compt. rend. 132, 935.

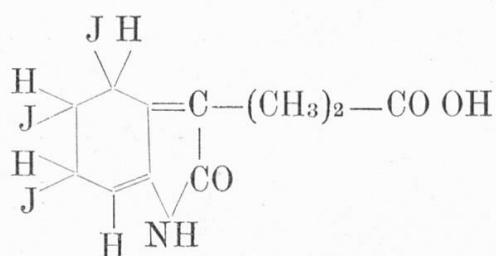
¹³⁾ C. 1910, I, 1286.

¹⁴⁾ C. 1916, II, 840.

¹⁵⁾ Ztschr. physiol. Chem., 1895, 21, 319.

und *Klinger*¹⁶⁾ scheint Jod kein unentbehrlicher Bestandteil des Schilddrüsensekretes zu sein; doch übt es zweifellos Einfluss auf Bau und Wachstum der Drüse aus.

Gekrönt wurde die Entdeckung Baumanns durch die Arbeiten *Kendalls*. Es gelang diesem Forscher, die Jodverbindung der Schilddrüse, das Tyroxin, zu isolieren und seine Konstitution aufzuklären. Es ist eine 4, 5, 6-Trihydro-4, 5, 6-trijod-2-oxy- β -indolpropionsäure von der Formel



2. Untersuchungen von jodierten Salzen.

Ueber die Kropfprophylaxe mit jodiertem Kochsalz wurden in den letzten Jahren durch verschiedene schweizerische Mediziner zahlreiche Erfahrungen gesammelt. Am meisten hat sich das jodhaltige Salz wohl im Kanton Appenzell eingebürgert, dank den unermüdlichen Bemühungen von Dr. *Hans Eggenberger* in Herisau. Der Kanton Appenzell verwendet seit über einem Jahr ein Salz, welchem auf 100 kg 1 g Kaliumjodid zugesetzt worden ist. Das Verhältnis ist somit 1:100000. Daneben wird immer noch das gewöhnliche Kochsalz verkauft. Die Kropfkommission hat sich dafür entschieden, vorläufig für die ganze Schweiz ein nur halb so stark jodiertes Salz vorzuschlagen, wobei auch hier hervorzuheben ist, dass das Salz nur auf Verlangen abgegeben werden soll. Das unjodierte Salz soll überall weiter käuflich sein.

Von *Eggenberger* stammt die Beobachtung, dass sich der Jodgehalt im jodierten Salz mit Hilfe der bekannten Nitrit-Stärkereaktion direkt nachweisen lässt. Sein Reagens besteht aus einer Mischung von 50 cm³ 0,5%iger Stärkelösung, 10 Tropfen 25%iger Schwefelsäure und 10 Tropfen 1%iger Natriumnitritlösung.

Beim Betupfen von im Verhältnis 1:100000 jodiertem Kochsalz mit dem Reagens tritt in prächtiger Weise die blaue Jod-Stärke-Reaktion auf. Mit halb so stark jodiertem Salz erhält man nur noch eine recht schwache Färbung, die schnell in Violett und Rötlich übergeht und dann verschwindet. Bei niedrigeren Jodgehalten kommt man bald an die Grenze, wo die Reaktion ganz unsicher wird oder überhaupt ausbleibt.

Dies ist insofern fatal, als nach Beobachtungen von *Eggenberger*, die durch quantitative Bestimmungen des St. Galler Kantonschemikers Dr. *Ambühl* bestätigt wurden, der Jodgehalt des Salzes nach einiger

¹⁶) C. 1923, I, 209.

Zeit abnimmt. Bei dem im Verhältnis 1:200000 jodierten Salz wird man also das Jod unter Umständen nach kurzer Zeit mit dieser Reaktion nicht mehr nachweisen können und doch hätte die Reaktion einen grossen Wert, speziell für Lebensmittelinspektoren, um an Ort und Stelle prüfen zu können, ob ein jodiertes Salz vorliegt oder nicht, ob die Ware der Bezeichnung wirklich entspricht.

Um diesen Misserfolg bei den niedrigeren Gehalten zu verstehen, muss man sich fragen, wie eigentlich die Jodstärkereaktion zu stande kommt. Sie erfordert bekanntlich nicht nur zwei reagierende Stoffe, Jod und Stärke, sondern noch einen dritten, Jodwasserstoffsäure oder ein lösliches Jodid. Nach *Mylius*¹⁷⁾ besitzt Jodstärke die Formel $[C_{24}H_{40}O_{20}]_4$, HJ.

Nun ist es klar, dass, wenn man so viel salpetrige Säure zusetzt, dass alles vorhandene Jodid zu Jod oxydiert wird, die Reaktion nicht auftreten kann. Dies ist bei den schwächer jodierten Salzen bei Zusatz von *Eggenbergers* Reagens der Fall. Hier geht sofort alles Jodid in Jod über und es bleibt kein überschüssiges Jodid mehr, um sich an der Reaktion zu beteiligen. Oft tritt die Blaufärbung einen kurzen Augenblick auf, um gleich wieder zu verschwinden. Es kann sich also im ersten Augenblick Jodstärke bilden, sofort wird aber die HJ-Komponente durch weitere salpetrige Säure oxydiert und die Färbung verblassen.

Um die Färbung zu einer bleibenden zu gestalten, müssen also die Bedingungen so gewählt werden, dass kein Ueberschuss an Reagens vorhanden ist. Versuche mit verdünnterem Reagens und mit einem anderen Verhältnis an Säure und Nitrit führten zu keinen Resultaten, die zugleich bei stärker und bei schwächer jodierten Salzen befriedigt hätten. Einen gewissen Erfolg erzielte man durch Trennung des Reagens in Nitrit-Stärkelösung und in Schwefelsäure, indem man so vorging, dass man zu dem in einem Schälchen befindlichen Salz je einen Tropfen der beiden Lösungen in einem Abstand von ca. 2 cm auftröpfen liess. Beide Tropfen verbreiteten sich schnell und in der Berührungszone trat die Reaktion auf.

Bedeutend besser und sicherer ist aber folgende Ausführungsform:

Nachweis von Jod in jodierten Salzen. In ein Reagensglas lässt man einen grossen Tropfen mit Nitrit versetzter Schwefelsäure¹⁸⁾ fallen, schüttet das zu untersuchende Salz in einer Schicht von ungefähr 3 cm Höhe dazu, klopft bei grobkörnigem Salz mit dem Gläschen etwas auf den Tisch, damit es sich setzt und lässt einen grossen Tropfen 0,5%iger Stärkelösung darauf fallen. Bei einem Jodgehalt von 10 mg KJ

¹⁷⁾ Vergl. *Treadwell*, Lehrb. d. anal. Chem.

¹⁸⁾ Dies Reagens wird bereitet durch Lösen eines Körnchens Kalium- oder Natriumnitrit (ca. 0,05 g) in 10 cm³ dreifach normaler Schwefelsäure. Säure von dieser Konzentration erhält man genügend genau durch Verdünnen von 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure auf 235 cm³. Das Reagens soll nicht über einen Tag alt sein.

im kg entsteht fast unmittelbar eine intensiv blaue Schicht so weit, wie die Stärkelösung hinunterdringt. Im untern Teil der Schicht ist sie am stärksten. Bei schwach jodierten Salzen tritt die Reaktion erst nach einigen Sekunden auf. Man hat den Eindruck, dass die Blaufärbung entsteht, bevor sich die Flüssigkeiten noch durch Kapillarität vereinigt haben. Es scheint, dass das am Boden des Reagensglases entwickelte Jod hinaufsublimiert und dort mit der Stärke reagiert. In zweiter Linie kommt natürlich auch die bald erfolgende Berührung der Flüssigkeiten, der aufsteigenden Säure und der hinabsickernden Stärkelösung in Betracht. Auf ihrem Wege drängen die Flüssigkeiten das vorhandene Jod bzw. Jodid vor sich hin und bewirken so noch eine gewisse Konzentration. Bei dieser Versuchsanordnung kann also das Reagens nicht in zu hoher Konzentration auftreten.

Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Reaktionen im Vergleich zu der Reaktion *Eggenbergers*.

Tab. 1. *Jodreaktionen schwach jodierter Salze.*

Nr.	Herkunft	Gehalt nach Titration mg KJ im kg	Reaktion Eggenberger	Modifizierte Reaktion
1	Schweizerhalle, Siedesalz	2,2	0	schwach, aber deutlich
2	»	2,3	0	» » »
3	»	2,9	0	» » »
4	»	3,1	ca. 1 Sekunde sichtbar	sehr deutl. Reaktion
5	»	3,9	einige Sekunden sichtbar	» » »
6	» Vacuumsalz	2,8	ca. $\frac{1}{2}$ Sekunde sichtbar	» » »
7	»	2,9	ca. $\frac{1}{2}$ Sekunde sichtbar	» » »
8	»	5,1	deutlich sichtbar, bald vorübergehend	» » »
9	Bex, Vacuumsalz . . .	3,5	0	» » »
10	» » . . .	4,0	0	» » »
11	Meersalz, in Bex zum Mi- schen verwendet . . .	3,2	einige Sekunden sichtb., undeutlich	» » »
12	Meersalz, in Bex zum Mi- schen verwendet . . .	0,4	einige Sekunden sichtb., undeutlich	» » »

Die Reaktion nach der modifizierten Arbeitsweise war nach 4 Stunden bei Nr. 2 und 3 verschwunden, nach 20 Stunden ausserdem bei Nr. 8, bei den andern Salzen war sie nach Tagen noch vorhanden, meist aber nur noch in den tiefern Schichten als blauer Fleck oder blaue Zone.

Diese modifizierte Reaktion ist also bei weitem empfindlicher und, was auch sehr ins Gewicht fällt, haltbarer als die Reaktion in der ursprünglichen Form. Es sollte bei einiger Uebung, die man sich durch Vergleichen mit Salzen von bekanntem Jodgehalt erwerben kann, leicht möglich sein, aus der Stärke der Reaktion den Jodgehalt einigermassen abzuschätzen.

Für eine genaue und zugleich möglichst einfache Jodbestimmung in jodiertem Kochsalz schien mir das Verfahren von *Winkler*³⁾ am vorteilhaftesten zu sein. Es beruht darauf, dass das Jodion in saurer Lösung durch Chlor zum Jodatjon oxydiert wird; dann wird das überschüssige Chlor und falls Bromid zugegen war, auch das in Freiheit gesetzte Brom durch Kochen entfernt und zu der erkalteten Lösung überschüssiges Kaliumjodid zugefügt. Jedes Molekül Jodsäure setzt 6 Atome Jod in Freiheit, die dann mit Thiosulfat titriert werden. Die Reaktion geht nach folgender Gleichung vor sich: $\text{HJO}_3 + 5 \text{ HJ} = 3 \text{ J}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Da an Stelle des ursprünglichen Jodes die sechsfache Menge zur Ausscheidung gelangt, wird die Titration selbst bei sehr kleinen Gehalten ermöglicht.

Winkler arbeitete mit Mineralwässern und sieht im grossen und ganzen höhere Jodgehalte vor, als wir hier haben. Bei geringen Gehalten, etwa 0,1 mg Jod im Liter, empfiehlt er, das Wasser unter Alkalizusatz etwa auf $\frac{1}{10}$ einzudampfen; 0,1 mg in 100 cm³ Wasser lassen sich schon gut titrieren. Sehr salzreiche Wasser sollen bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und dann die Hauptmenge des Salzes durch Alkoholfällung entfernt werden. Nach dem Abdestillieren des Alkohols dampft man zur Trockne, löst den Rückstand in der zwanzigfachen Menge Wasser und führt die Titration aus. *Winkler* arbeitet also nur in Lösungen mit 5% Salzgehalt.

Auf unsere Verhältnisse angewendet, würde man so ohne die umständliche Entfernung der Hauptmenge des Salzes allzu verdünnte Jodlösungen erhalten. Man versuchte deshalb, ob sich die Titration nicht auch in konzentrierteren Salzlösungen ausführen liesse. 300 g umkristallisiertes Kochsalz wurden zum Liter gelöst unter Zusatz von 3 mg Kaliumjodid, also der Menge, die einem jodierten Salz von 1:100000 entspricht. Davon wurden steigende Mengen auf 100 cm³ verdünnt und damit die Titration ausgeführt. Die verbrauchten cm³ $\frac{n}{100}$ Na₂S₂O₃-Lösung geben, mit 0,277 multipliziert, mg KJ an. Man fand folgende Werte:

Titration von Salzlösungen mit steigendem Gehalt an NaCl und KJ.

Tab. 2.

NaCl-Gehalt g in 100 cm ³	KJ-Gehalt mg in 100 cm ³	$\frac{n}{100}$ - Na ₂ S ₂ O ₃	Gefundene mg KJ	mg KJ pro kg Salz
0 (blinder Versuch)		0,03	0,0083	—
5	0,05	0,18	0,0498	10,0
10	0,10	0,37	0,102	10,2
15	0,15	0,56	0,155	10,3
20	0,20	0,72	0,200	10,0
25	0,25	0,95	0,263	10,5
30	0,30	1,10	0,304	10,1

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 1915, 28, I, 469.

Der blinde Versuch gab den zu vernachlässigenden Wert von 0,0083 mg KJ.

Die mit den Salzlösungen erhaltenen Werte sind nicht sehr genau; gelegentlich fallen sie etwas zu hoch aus. Unseres Erachtens dürfte die Genauigkeit aber für unsere Zwecke genügen. Man sieht durchschnittlich bei den höhern Salzgehalten keine Verschlechterung der Resultate. Wir dürfen somit ruhig mit konzentrierteren Kochsalzlösungen arbeiten.

Die Titration in den Salzlösungen geht etwas weniger glatt vor sich, als in wässriger Lösung. Die Lösung wird nach Zusatz der Stärke nicht rein blau, sondern mehr violett gefärbt und geht gegen Ende der Titration allmählig in Violettgrau bis gelbgrau über. Um den Endpunkt, die vollständige Entfärbung, ganz scharf zu fassen, ist es gut, die Lösung mit destilliertem Wasser zu vergleichen.

Die $\frac{n}{100}$ -Na₂S₂O₃-Lösung ist nicht sehr haltbar. Ihr Titer muss jedesmal vor Gebrauch bestimmt werden durch Titration einer Kaliumjodidlösung, am besten von ungefähr dem Gehalt, der in Betracht kommt. Das Kaliumjodid ist leicht rein zu bekommen. Wir prüften unser Material nach der sehr eleganten Methode von *Kolthoff*²⁰⁾ auf Anwesenheit von Chlor und Brom. Das Verfahren besteht darin, dass das Jod aus $\frac{1}{100}$ Mol KJ (1,66 g) mit Nitrit und Schwefelsäure ausgetrieben und weggekocht wird, worauf man die zurückbleibenden Halogene mit Silbernitratlösung titriert. Man fand in unserm Kaliumjodid nur 0,011% fremdes Halogen als KCl oder 0,018% als KBr berechnet.

Das Wegkochen von so viel Jod darf natürlich nicht in demselben Laboratorium vorgenommen werden, wo man Bestimmungen der kleinsten Jodmengen ausführt.

Wenn unser Kaliumjodid getrocknet und im Exsiccator aufbewahrt wird, darf es als genügend rein betrachtet werden.

Zur Jodbestimmung in jodierten Salzen verwenden wir Lösungen von 200 g im Liter. Man verfährt wie folgt:

Jodbestimmung in jodierten Salzen. 100 g des gut gemischten Salzes werden in einem 500 cm³ Kolben in kaltem, destilliertem Wasser gelöst. Man füllt zur Marke auf und filtriert volsständig klar. Dazu müssen die ersten Anteile des Filtrates noch 1—2 mal durch dasselbe Filter gegossen werden. Je 200 cm³ der Lösung, entsprechend 40 g Salz, werden in einem Erlenmeyerkolben mit 2 cm³ n-Salzsäure und mit 2—3 cm³ frischem Chlorwasser versetzt.²¹⁾ Dass überschüssiges Chlor

²⁰⁾ Pharm. Weekbl. 1921, 58, 1568.

²¹⁾ Das Chlorwasser wird am besten nach der Vorschrift von *Wiggers* (siehe *Fresenius*, Anleitung zur qualitativen Analyse, 16. Aufl., 1895, S. 58) hergestellt, die ich in etwas vereinfachter Form wiedergebe. Man bedient sich dabei vorteilhaft des in Fig. 1 abgebildeten Apparates, der bei der Firma *Karl Kirehner*, Bern, zu beziehen ist.

da ist, erkennt man daran, dass ein Tropfen zugesetzte Methylorange-lösung sofort entfärbt wird. Man fügt einige kleine Bruchstücke Kalzit hinzu, um den Siedeverzug zu vermeiden und kocht so lange, bis die Lösung eben anfängt, Salz auszuscheiden. Dann ist sicher alles überschüssige Chlor entfernt. *Winkler* prüft auf die Abwesenheit von Chlor durch Zusatz eines Tropfens Methylorangelösung. Bei unsren minimen Mengen vermeidet man das besser, da der Farbenumschlag bei der Titration dadurch etwas erschwert wird. Man kühlt nun ab, setzt $1,5 \text{ cm}^3$ konzentrierte, ca. 85%ige Phosphorsäure und ca. 0,2 g festes Kaliumjodid hinzu und titriert sofort unter Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{n}{100}$ Thiosulfatlösung bis zur vollständigen Farblosigkeit (vergleichen mit destilliertem Wasser). Zur Titration verwendet man eine in $1/100 \text{ cm}^3$ eingeteilte 1 cm^3 Pipette. Die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entnimmt man nicht direkt der Vorratsflasche, sondern man giesst einen kleinen Teil davon ab, damit nicht etwa die Hauptlösung durch an die Pipette gespritzte saure Flüssigkeit verdorben wird.

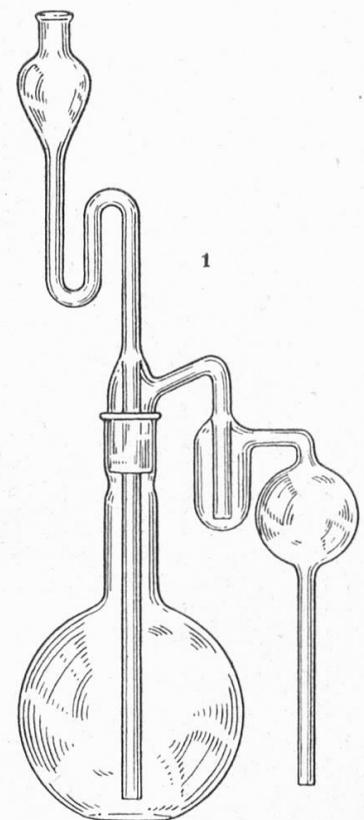


Fig. 1. Chloorentwicklungsapparat.

Fig. 2. Jodausschüttlungsröhrchen.

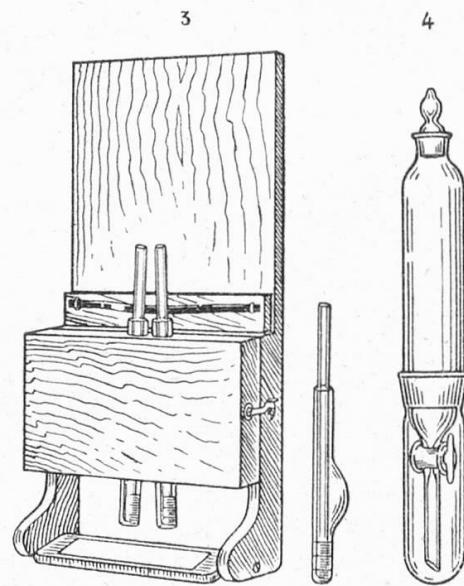


Fig. 3. Zentrifugermikrokolorimeter.

Fig. 4. Zentrifugierscheidetrichter.

²¹⁾ Nachdem man in die kleine angeschmolzene Waschflasche etwas Wasser gegossen hat, bringt man 12 g einer Mischung von 6 Teilen Kochsalz und 5 Teilen Braunstein in den Kolben und giesst durch den angeschmolzenen Trichter 16 cm^3 einer erkalteten Mischung von 45 Gewichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure und 21 Teilen Wasser hinzu. Durch leichtes Erwärmen kann die Entwicklung gefördert werden. Das Chlor fängt man in einer kleinen mit Wasser gefüllten Flasche auf, welche in einem Mantel aus schwarzem Papier steckt.

Die $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wird jedesmal mit reinem KJ eingestellt. 1 cm^3 $\frac{1}{100}$ -Lösung entspricht 0,277 mg KJ.

Wie bereits erwähnt, nimmt der Jodgehalt des jodierten Salzes beim Lagern ab. Folgende drei Versuchsreihen (Tabelle 3—5) mögen dies illustrieren. Die mit «E» bezeichneten Salze wurden im Kanton Appenzell durch Dr. *Eggenberger* oder unter seiner Leitung jodiert, Nr. 2 durch ihn in Bern anlässlich einer Demonstration. Ueber den genauen ursprünglichen Gehalt der beiden ersten und des letzten Salzes habe ich kein Urteil. Die nicht mit «E» bezeichneten Salze wurden von mir selbst im kleinen durch Uebergiessen mit 0,5% einer entsprechend starken Jodkaliumlösung und sehr sorgfältiges Mischen von Hand jodiert.

Tab. 3. Analysen jodierter Salze nach verschiedenen Zeiträumen.

Nr.	Datum der Jodierung Grad der Jodierung Herkunft	Lagerung	Dauer der Lagerung mg KJ im kg		
			5 Monate	7 Monate	9 Monate
1 E	23. Februar 1922 1 : 100 000 Rheinsalinen	in Säcklein im Laboratorium	7,7	6,9	6,7
2 E	24. April 1922 1 : 100 000 Rheinsalinen	aus Vorratssack	9,2	10,2	5,1
		in Säcklein im Laboratorium	9,6	9,5	5,2
		in Schale im Laboratorium	—	10,6	5,4
		im Brutraum	—	8,9	8,0
3 E	28. Juli 1922 1 : 100 000 Rheinsalinen	frisch	1 $\frac{1}{2}$ Mon.	3 $\frac{1}{2}$ Mon.	
		in Flasche	8,6	8,6	7,7
4 E	28. Juli 1922 1 : 200 000 Rheinsalinen	im Brutraum	8,6	5,7	5,7
		in Flasche	5,0	5,1	5,0
5	11. September 1922 1 : 100 000 Bex	im Brutraum	5,0	3,7	3,2
		in Flasche	10,0	10,2	—
		in Schale im Laboratorium	10,0	11,1	—
6	11. September 1922 1 : 100 000 Vacuumsalz Schweizerhalle	im Brutraum	10,0	10,0	—
		in Flasche	10,1	10,3	—
7 E	29. Juli 1922 1,23 KJO_3 : 100 000 Rheinsalinen	in Schale im Laboratorium	10,1	5,9	—
		in Säcklein im Laboratorium	1 Monat	3 Monate	5 Monate
			8,9	8,4	7,8

Die Lagerung der Salze der ersten Versuchsreihe wurde in verschiedener Weise vorgenommen, in kleinen Stoffsäcklein im Laboratorium,

in offenen Schalen im Laboratorium, im Brutraum bei 35° und in verschlossenen Stöpselflaschen.

Die Resultate sind quantitativ nicht bei allen Salzen gleich ausgefallen. Bei Nr. 1, welches mir in 5 Monate altem Zustande übergeben wurde, scheint ursprünglich eine ziemliche Abnahme stattgefunden zu haben; vom 5.—9. Monat war sie aber nur gering. Bei Nr. 2 ist zwischen dem 1. und 3. Monat keine Abnahme eingetreten, zwischen dem 3. und 5. hingegen eine sehr starke bei den Proben aus dem ca. 100 kg enthaltenden Vorratssack und bei zwei im Laboratorium in einem Säcklein und in offener Schale aufbewahrten Proben. Die Probe im Brutraum hatte am Anfang stärker, in der späteren Periode nur noch wenig abgenommen, so dass sie nach 5 Monaten einen höhern Gehalt aufweist als die übrigen Parallelproben. Das Salz vom 28. Juli hatte sich bei Aufbewahrung in einer Flasche anfangs nicht geändert; dann war eine leichte Abnahme eingetreten; im Brutraum war zuerst ein Verlust erfolgt, dann war der Gehalt gleich geblieben analog dem Salz vom 24. April. Das halb so stark jodierte Salz Nr. 4 hatte sich in der Flasche gut gehalten, im Brutraum waren die Verhältnisse gleich, wie bei den eben besprochenen Proben. Gut hatte sich das Salz von Bex, Nr. 5, gehalten. Das Ansteigen des Jodgehaltes bei der offen aufbewahrten Probe kommt zum Teil von der erfolgten Austrocknung her. Das Vacuumsalz von Schweizerhalle hatte sich in der Flasche unverändert erhalten, offen hingestellt hatte der Jodgehalt sehr stark abgenommen. Das Salz Nr. 7 war mit 12,3 mg Kaliumjodat pro kg versetzt worden. Da dies 10 mg KJ entspricht, haben wir die Analysenzahlen zur bessern Vergleichung auch in mg KJ ausgedrückt. Die Abnahme vom 1. bis zum 5. Monat ist gering, aber doch feststellbar; eine Analyse der frisch bereiteten Mischung fehlt leider.

Aus der ganzen Versuchsreihe geht folgendes hervor:

1. Die Salze halten sich in verschlossenen Flaschen gut;
2. Offen an der Luft hingestellt, verlieren sie mit der Zeit einen beträchtlichen Teil ihres Jodes;
3. Im Brutraum tritt der Verlust in starkem Masse am Anfang ein. Später bleibt der Gehalt ziemlich konstant.

Daraus scheint hervorzugehen, dass der Jodverlust speziell beim Austrocknen erfolgt, sei es durch Entweichen von Jodwasserstoffsäure oder von freiem Jod.

Es wurde von anderer Seite die Frage aufgeworfen, ob die Abnahme von Jod nicht etwa nur vorgetäuscht werde durch eine Oxydation von Jodid zu Jodat. Dies ist natürlich nicht möglich, denn unsere Methode würde das Jodat ja ebenso bestimmen, wie das Jodid. Hingegen müsste bei der Anwesenheit von Jodat schon ohne Chloroxydation beim einfachen Zusatz von Kaliumjodid und Säure, Jod abgespalten werden. Diese Reaktion trat bei keinem der daraufhin untersuchten Salze auf.

Die zweite Versuchsreihe sollte über folgende Fragen Auskunft geben:

1. Spielt der Reinheitsgrad der jodierten Salze für den Jodverlust eine Rolle?
2. Lässt der Jodverlust sich durch einen alkalischen Zusatz vermeiden?
3. Wie verhalten sich die Salze bei einer den natürlichen Verhältnissen möglichst angepassten Lagerung?

Um die erste Frage zu entscheiden, verwandte man einige Salze einer Siedekampagne von Schweizerhalle, von welcher Herr Direktor Dr. *Paltzer* so freundlich war, mir jede Woche eine Probe zuzusenden. Die Pfanne wurde am 21. August in Betrieb gesetzt. Die Siedeperiode dauerte 8 Wochen und ging am 16. Oktober zu Ende. Wir verwendeten hier Salze vom 28. August, vom 25. September und vom 16. Oktober, also das erste und letzte Salz und eines in der Mitte. Da sich gewisse lösliche Verunreinigungen im Lauf der Zeit immer mehr in der Mutterlauge anreichern, so konnte auf diese Weise konstatiert werden, ob sie einen Einfluss auf das Entweichen von Jod ausüben.

Im weitern wurde ein chemisch gereinigtes Vacuumsalz von Schweizerhalle und Salz von Bex, welches nach einem andern, später zu beschreibenden Vacuumverfahren durch plötzliches Verdampfen der ganzen Sole hergestellt wird, verwendet, sodann ein in Bex zum Mischen mit dem dort gewonnenen Salz bestimmtes Meersalz der Aigues Mortes bei Montpellier.

Zur Prüfung der Frage, ob ein alkalischer Zusatz geeignet sei, den Jodverlust zu verhüten, wurden die Vacuumsalze von Rheinfelden und Bex verwendet, also das reinste und das am stärksten verunreinigte der uns zur Verfügung stehenden Salze. Je 10 g der Salze, mit Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert, brauchten 0,02 und 0,06 cm³ $\frac{N}{10}$ NaOH. Man setzte den Proben ein wenig mehr, als die entsprechende Menge Natriumbicarbonat, nämlich 0,017 und 0,050 g pro kg zu. Die beiden Vacuumsalze sind dieselben, die bereits in der vorigen Versuchsreihe benutzt worden waren.

Um die Salze unter möglichst natürlichen Bedingungen zu lagern, wurden die einen Proben in einer Spezereihandlung, in kleine Säcklein verpackt, direkt in die Salzbütte gelegt. Sie behielten so während der ganzen Versuchsdauer die natürliche Feuchtigkeit des Konsumsalzes, dabei war aber natürlich eine gewisse Gefahr vorhanden, dass etwas Kaliumjodid durch Kapillarität nach dem umgebenden Salz wanderte, da ja das Jodid wegen seiner leichten Löslichkeit im feuchten Salz in Lösung sein muss.

Die Gegenproben wurden in Säcklein dicht neben einander in eine hölzerne Kiste mit lose aufgelegtem Deckel gelegt und in einer Küche untergebracht. Während man bei der ersten Reihe die Lagerungsbedingungen in den Verkaufsläden hatte, so waren hier die Verhältnisse ähnlich wie bei der Aufbewahrung in den Haushaltungen, täglich zeitweilig feuchte Atmosphäre, dann wieder leichte Austrocknung. Der Versuch dauerte vom 30. Dezember bis zum 13. März. Trotzdem das Wetter in der ganzen Zeit recht regnerisch gewesen war, waren diese Salze ziemlich ausgetrocknet und ausser dem Meersalz alle zusammengebacken. Zu bemerken ist, dass in dem Hause Zentralheizung war.

Man führte auch die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Salze in Lösungen von 25 g Salz in 100 cm³ aus, um zu sehen, ob dieser Grösse vielleicht eine Bedeutung für den Jodverlust zukomme.

Die Versuche mit Natriumbicarbonatzusatz wurden aus Mangel an Material nur je einmal und zwar bei der Lagerung in der Salzbütte, ausgeführt. Zwei der in der Salzbütte eingelagerten Säcklein gingen leider aus unerklärter Ursache verloren.

Die Salze sind alle im Verhältnis 1:200 000 jodiert. Sie enthielten somit ursprünglich 5 mg KJ pro kg.

In der Tabelle 4 sind die Resultate der Versuchsreihe zusammengestellt.

Analysen jodierter Salze nach 42tägiger Lagerung; 5 mg KJ pro kg.

Tab. 4.

Nr.	Bezeichnung des Salzes	pH	in Salzbütte gelagert mg KJ pro kg	in Küche gelagert mg KJ pro kg
1	Schweizerhalle, 28. August	7,1	3,9	2,9
2	» 25. September	7,1	—	2,2
3	» 16. Oktober	6,4	3,1	2,3
4	» Vacuumsalz	6,5	—	2,8
5	» » NaHCO ₃	—	5,1	—
6	Bex	6,9	3,3	2,9
7	» NaHCO ₃	—	3,5	—
8	Meersalz	6,9	4,0	3,2

Eine weitere Versuchsreihe, ebenfalls mit Lagerung in der Salzbütte und in der Küche, wurde mit einem in Bern gekauften Salz der Vereinigten schweizerischen Rheinsalinen vorgenommen. Hier verbrauchten 100 g bei der Titration 1,0 cm³ $\frac{N}{10}$ NaOH bis zum Umschlag mit Phenolphthalein.

Die in der Salzbütte gelagerten Salze wurden wieder in Stoffsäcklein, die in der Küche untergebrachten diesmal in offenen, nur mit Gaze bedeckten Gläsern gelagert, deren Durchmesser die Hälfte der Schichthöhe der Salze betrug. Diese Anordnung ist analog der Lagerung in den gebräuchlichen Steingutgefäßsen, allerdings mit geringerer Oberfläche. Die Dauer des Versuches betrug 30 Tage. Man fand die in Tab. 5 angegebenen Werte.

Aus der Tab. 4 ersehen wir, dass der Reinheitsgrad bei Salzen gleicher Provenienz eine gewisse, aber nicht gerade bedeutende Rolle spielt hinsichtlich des Jodverlustes. In beiden Reihen hat das zuerst auskristallisierte Salz vom 28. August weniger Jod verloren, als die beiden übrigen Salze derselben Siedeperiode. Auch das Vacuumsalz stellt sich etwa gleich günstig, wie das erste dieser drei Salze.

Der Bicarbonatzusatz scheint nach dieser Tabelle bei dem Vacuumsalz von Schweizerhalle einen gewissen Nutzen gehabt zu haben; bei dem Salz von Bex hat er aber nur unbedeutend gewirkt. Die in der Küche untergebrachten Salze haben überall mehr Jod verloren, als die in der Salzbütte

in ihrer natürlichen Feuchtigkeit gelagerten. Die Tab. 5 zeigt im Gegensatz dazu überall niedrigere Werte bei den Salzen aus der Salzbütte. Das zeigt deutlich, dass wir bei beiden Versuchsreihen eine Wanderung von Jod nach dem umgebenden Salzhaufen anzunehmen haben. Ohne diesen Verlust würden sich die Salzbüttensalze der Tab. 4 vermutlich bedeutend besser gestellt haben. Die günstige Wirkung der feuchten Lagerung wäre noch deutlicher zum Ausdruck gelangt.

Analyse eines jodierten Salzes mit basischen Zusätzen nach 30tägiger Lagerung; 5 mg KJ pro kg.

Tab. 5.

Nr.	Zusätze pro kg Salz	in der Salzbütte gelagert mg KJ pro kg	in der Küche gelagert mg KJ pro kg
1	Ohne Zusatz . .	3,7	5,5
2	T ²²⁾ g NaHCO ₃ . .	3,9	5,5
3	T g Na ₂ CO ₃ . .	3,6	5,6
4	2 T g Na ₂ CO ₃ . .	3,4	5,2
5	2 T g K ₂ CO ₃ . .	3,6	5,3
6	3 T g Na ₂ CO ₃ . .	3,8	5,1
7	3 T g K ₂ CO ₃ . .	4,0	5,3

Die in der Küche gelagerten Salze der Tab. 5 zeigen durchweg erhöhte Werte. Dies hängt mit einer teilweisen Austrocknung zusammen. Wir sehen, dass auch das Salz ohne Zusatz kein Jod verloren hat. Die Lagerung in offenen Gefässen ist somit nahezu gleich günstig, wie die in verschlossenen Gläsern.

Um nun doch noch einen Anhaltspunkt über die Wirkung der basischen Zusätze zu erhalten, wurden die in der Küche gelagerten Salze Nr. 1 und 7 während 20 Stunden im Brutraum bei 35° in dünner Schicht ausgetrocknet. Man fand hernach eine Verminderung von 0,9, bzw. 0,3 mg. Der Zusatz von Pottasche hat also gewirkt, aber er vermochte doch nicht, den Verlust an Jod ganz zu verhüten.

Leider reichte die Zeit nicht aus, diese Versuche vor Fertigstellung dieser Arbeit ganz zu beenden. Es sollen noch Versuche mit längerer Lagerungszeit vorgenommen werden.

Der Jodverlust der jodierten Salze scheint mir in der Praxis nicht von allzu grosser Bedeutung zu sein. In grösseren Spezereihandlungen in den Städten bleibt das Salz meist nicht länger, als 1—2 Wochen liegen; in der Haushaltung dürfte der Vorrat in der Regel kaum über zwei Monate halten. Da an beiden Orten, in den Handlungen wegen der grossen Menge, in den Haushaltungen wegen der Aufbewahrung in geschlossenen Gefässen aus Holz oder besser aus Steingut, eine völlige Austrocknung selten eintreten kann, ist auch kein zu grosser Jodverlust zu befürchten.

²²⁾ T bedeutet die dem Titrationswert mit NaOH bis zum Umschlag von Phenolphthalein entsprechende Menge.

3. Kolorimetrische und titrimetrische Bestimmung kleinstter Jodmengen.

Wenn wir uns nun in den folgenden Kapiteln mit der Jodbestimmung in natürlichen Produkten, in Salzen, Wässern, Nahrungsmitteln u. a. m. beschäftigen, so werden wir es in der Regel mit so kleinen Größen zu tun haben, dass es vorteilhaft erscheint, den Jodgehalt nicht in Milligramm, sondern in Tausendstel Milligramm, also in Millionstel Gramm pro kg oder Liter anzugeben. Nur in bestimmten Fällen, wo wir wieder auf höhere Werte kommen, werden wir zum Milligramm zurückkehren.

Für das Millionstelgramm ist in der Mikrochemie ²³⁾ der Ausdruck Mikrogramm = γ gebräuchlich. Wir werden somit diesen Ausdruck anwenden.

Da es uns darauf ankam, wirklich die kleinstmöglichen Jodmengen nachzuweisen, suchten wir das in einer gegebenen Menge Ausgangsmaterial, oft in einem oder mehreren kg oder Liter, vorhandene Jod in der kleinsten Menge Lösungsmittel anzureichern, die noch gut gehandhabt werden konnte. Dasselbe erreichte bereits vor 70 Jahren *Chatin*. Wir ersetzen aber seine zur quantitativen Abschätzung immerhin heiklen und etwas unsicheren Reaktionen durch das viel praktischere kolorimetrische Verfahren von *Rabourdin*, welches wohl beinahe alle Forscher angewendet haben, die sich mit der Bestimmung kleinstter Jodmengen befasst haben. Die einen schütteln dabei mit Chloroform, andere mit Tetrachlorkohlenstoff, mit Schwefelkohlenstoff, mit Xylol aus. Es scheint mir, dass alle diese Lösungsmittel ungefähr gleichwertig sind; ich entschied mich für Chloroform.

Die kleinste Menge Lösungsmittel, in welcher das Jod zwecks Bestimmung gelöst wird, ist bei *Gauter*, *Winkler* und anderen $0,5 \text{ cm}^3$. Ich arbeitete mit $0,02 \text{ cm}^3$. Dadurch wird der Nachweis nahezu um das 25-fache empfindlicher. In $0,02 \text{ cm}^3$ Chloroform kann ein farbengeübtes Auge unter allergünstigsten Verhältnissen, bei bester Beleuchtung, durch Vergleich mit derselben Menge jodfreien Chloroforms noch die Menge von $0,1 \gamma$ Jod sehen. In der Regel wird man aber dieses Element erst bei $0,3 \gamma$ mit voller Sicherheit erkennen können.

Nach der kürzlich erschienenen Dissertation von *H. Müller* ²⁴⁾ soll es ab und zu jodfreie normale und kropfig veränderte Schilddrüsen geben. *Müller* schüttelte seine Lösungen mit 10 cm^3 Xylol aus und sah in der Farblosigkeit dieser Lösungen den Beweis für die Abwesenheit von Jod. Es wäre wünschenswert gewesen, in allen diesen negativen Fällen das Jod in einer viel kleineren Menge Xylol anzureichern. Dann hätte man es wohl stets nachweisen können.

Bei der Konzentrierung des Jodes auf ein kleines Flüssigkeitsvolumen wurde ähnlich verfahren, wie *Chatin*.

²³⁾ Siehe *F. Emich, Abderhaldens Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden*, IX, 58.

²⁴⁾ Inaug.-Diss. Zürich, 1923, Jod-, Chlor- und Calciumbestimmungen an normalen und an kropfig veränderten Schilddrüsen.

Im Folgenden seien die angewendeten Methoden eingehend beschrieben. Vor allem müssen die verwendeten Reagentien gereinigt werden, um sie von allfälligen Spuren von Jod zu befreien.

Reinigung der Reagentien. Die Hauptreagentien sind destilliertes Wasser, Alkohol, Chloroform und Pottasche. Ferner kommen noch gelöschter Kalk und Salzsäure in Betracht. Auch die eisernen Schalen, die wir für die Verbrennung organischer Substanzen verwenden, wurden auf Jod geprüft.

Destilliertes Wasser, Chloroform, Alkohol werden mit ganz wenig Pottasche versetzt und destilliert. Eventuell vorhandenes freies oder in irgend einer Form gebundenes Jod bleibt im Rückstand und kann da nachgewiesen werden. Man hat den Alkohol in zwei Konzentrationen nötig, 80—90 und 95 % ig.

Für die Reinigung der Pottasche wird Alkohol benutzt und zwar verwendet man vorteilhaft, wenn man solchen zur Verfügung hat, aus Rückständen regenerierten Alkohol von 60—80 %, der am besten, falls er Basen enthält, über etwas Schwefel- oder Phosphorsäure, falls er flüchtige Säuren enthält, über Pottasche vordestilliert worden ist. Man schüttelt z. B. 1 kg reine Pottasche ca. 6 mal mit je $\frac{1}{2}$ —1 Liter des verdünnten Alkohols, wobei die Pottasche allmählig ganz in Lösung geht. Bei den ersten Ausschüttelungen lässt sich der Alkohol gut abgiessen, bei den späteren trennt man ihn im Scheidetrichter ab. Der Alkohol nimmt das gesamte in der Pottasche vorhandene Jod auf. Die Pottasche entzieht dem Alkohol den grössten Teil des Wassers, so dass dieser 94 % ig wird und nach nochmaliger Destillation für unsere Zwecke geeignet ist. Die Pottasche bildet mit dem aufgenommenen Wasser eine Lösung, welche in unsren Fällen 850—900 g K_2CO_3 im Liter enthielt. Man filtriert sie und kann sie in allen Fällen verwenden. Wenn später von konzentrierter Pottaschelösung oder auch nur von Pottaschelösung die Rede ist, so ist stets diese Lösung gemeint.

Steht kein verdünnter Alkohol zur Verfügung, so muss man den 95 % igen für die Pottaschereinigung auf ca. 80 % verdünnen oder man löst die Pottasche vor dem Ausschütteln in etwas Wasser.

Der Alkohol kann auf Jodfreiheit geprüft werden, indem man ein grösseres Quantum mit einigen Tropfen Pottaschelösung destilliert, den Rückstand in einer Platinschale eindampft, schwach glüht und weiter behandelt, wie unten bei Wasser angegeben.

Die Prüfung der Pottaschelösung wird am besten mit der der Salzsäure verbunden. Man versetzt 40—50 cm³ der Pottaschelösung in einem geräumigen Kolben nach dem Verdünnen mit Wasser auf ca. 300 cm³ mit Phenolphthalein, setzt HCl (1:1) zu, bis die Färbung nur noch ganz schwach ist, kocht ein und fährt fort, wie unten bei der Jodbestimmung in Salzen angegeben. Unsere noch nicht gereinigte Pottasche enthielt pro kg 120 γ Jod, die gereinigte war jodfrei.

Würde bei Verwendung von reiner Pottaschelösung eine Jodreaktion auftreten, so müsste sie von der Säure herrühren. Ich habe in unserer reinen Salzsäure (Merk) jedoch nie Jod gefunden.

Zur Prüfung des gelöschten Kalkes auf Jod wurden 50 g mit einigen 100 cm³ Wasser geschüttelt und die Flüssigkeit nach längerem Stehen abgetrennt. Durch Einleiten von Kohlendioxyd wurde der Kalk gefällt, die Lösung eingedampft und wie beim Wasser angegeben geprüft. Unser Kalk erwies sich als jodfrei.

Zur Prüfung der verwendeten Eisenschalen wurden solche von 25 cm Durchmesser mit etwas Pottaschelösung versetzt, nach starker Verdünnung mit Wasser eingedampft, geglüht, die Pottasche in etwas Wasser gelöst und geprüft. Weder in ungebrauchten, noch in lange Zeit benützten Schalen konnte eine Spur Jod nachgewiesen werden. Diese Prüfung war notwendig, weil *Chatin* in Eisen Jod gefunden hat und die Verwendung von Porzellanschalen vorschreibt. Manche andere Autoren haben Nickelschalen benutzt. Es wird wohl auf die Provenienz des Eisens ankommen, ob es Jod enthält oder nicht. Eine Prüfung ist also gewiss stets am Platz. Vorsichtshalber wurden Objekte, in denen voraussichtlich nur geringe Spuren von Jod in sehr starker Verdünnung vorhanden waren, wie Wässer und Salzlösungen, niemals in Eisenschalen eingedampft. Man nahm hiefür Kolben aus Jenaerglas oder Porzellanschalen und in einigen Fällen bei Verarbeitung besonders grosser Materialmengen Emailtöpfe. Aus Email wurde auch kein Jod herausgelöst, das bewiesen negative Befunde bei gewissen jodfreien Ausgangsmaterialien.

Wir gehen nun über zu dem einfachsten Fall der Jodbestimmung, zu der Bestimmung in Wässern.

Methode der Jodbestimmung in Wasser (Regen, Schnee, Reif, Trinkwasser, Flusswasser).

Bei Regen oder Schnee werden 3—5 Liter bzw. kg, bei Reif 0,5—1 kg, bei Trinkwasser oder Flusswasser 5—20—50 Liter verwendet. In gewissen Fällen, bei viel unlöslichen Verunreinigungen, besonders bei Reif, wird man eine Filtration vornehmen.

Man bringt das Wasser in einen geräumigen Kolben aus Jenaerglas, versetzt mit etwas Phenolphthalein und so viel Pottaschelösung, dass eine stark rote Färbung auftritt und dampft auf ein kleines Volumen ein. Wenn sich bei Trinkwasser oder Flusswasser Kalk ausscheidet, so filtriert man nach einiger Zeit. Die konzentrierte Lösung führt man in eine Platinschale über, setzt noch einige Tropfen Pottaschelösung zu und dampft auf dem Wasserbade vollends zur Trockne ein. Der Pottaschezusatz richtet sich nach *Chatin* nach der vorhandenen Menge organischer Substanz, die sich natürlich gar nicht abschätzen lässt. Für 3—5 Liter Wasser genügt erfahrungsgemäss ein Zusatz von 6—7 Tropfen. Man erhitzt nun die Schale so, dass sie eben ganz schwach ins Glühen kommt. Dabei muss man sich

bewusst sein, dass Kaliumjodid bei Rotglut etwas flüchtig ist. Oft bläht sich der Rückstand in seinen oberen Partien auf, so dass er emporragt und nicht genügend erhitzt wird, wenn der Boden der Schale bereits glüht. In diesem Fall unterbricht man, zerdrückt den Rückstand mit einem Achatpistill und erhitzt nochmals kurz. Wenn die rote Farbe des Phenolphthaleins verschwunden ist, kann man in der Regel annehmen, dass genügend erhitzt worden ist. Es bleibt natürlich etwas Kohlenstoff in der Pottaschelösung. In einzelnen Fällen wurde die Pottasche mit Wasser ausgezogen und die Kohle noch fertig verbrannt. Man fand kein Jod mehr darin.

Die Extraktion des Jodes aus dem Glührückstand erfolgt durch Alkohol. Darin löst sich Alkalijodid, speziell Kaliumjodid, verhältnismässig leicht auf, viel leichter, als die übrigen Salze, welche hier in Betracht kommen können; K_2CO_3 wird kaum gelöst.

Man versetzt den Glührückstand mit einigen cm^3 verdünntem Alkohol (80—90 %), verreibt ihn mit dem Achatpistill gut und giesst die Lösung in eine andere Platinschale über. Dabei muss der Rückstand durch Wasser- aufnahme der Pottasche aus dem zugesetzten Alkohol schmierig werden. Ist er pulverig, so gibt man noch etwas Alkohol zu oder auch ein Tröpfchen Wasser und beobachtet. Bleibt er auch jetzt pulvrig, so ist zu wenig Pottasche vor dem Glühen zugesetzt worden und ein Verlust an Jod ist so gut wie sicher. Man extrahiert nun noch einige Male mit starkem Alkohol (94—95 %), versetzt die alkoholische Lösung mit demselben Volumen Wasser und dampft sie auf dem Wasserbade ein. In den meisten Fällen ist nun die organische Substanz noch nicht vollständig zerstört, da der erste Rückstand wegen seiner schlechten Leitfähigkeit und wegen der Vorsicht, die man beim Glühen anwenden musste, nicht überall genügend stark erhitzt worden ist. Ein zweites Glühen muss vorgenommen werden und zwar, da ja noch organische Substanz in merklicher Menge da ist, wieder mit Alkalizusatz. Man fügt also zu der einzudampfenden Lösung 2—3 Tropfen Pottaschelösung, glüht und extrahiert den Rückstand genau wie vorhin und dampft ihn wieder ein, diesmal ohne Zusatz. Es bleibt ein äusserst geringer Rückstand. Man glüht nochmals sorgfältig, löst in ganz wenig Wasser, führt die Lösung in ein kleines Jodausschüttelungsröhrchen (siehe Abb. 2, S. 177)²⁵⁾ über, setzt das Jod in Freiheit und schüttelt mit Chloroform aus.

Die verwendeten Röhrchen haben einen innern Durchmesser von 5 mm, eine Höhe von 80 mm und sind oben schräg abgeschnitten, damit sie sich leicht leeren und spülen lassen. Ihr Inhalt beträgt 2 cm^3 . Da genügend Schüttelraum bleiben muss, darf man aber nur 1 cm^3 Wasser oder wenig mehr verwenden. Man löst daher den Inhalt der Platinschale in 0,4 cm^3 Wasser, giesst die Lösung in das Röhrchen, lässt sorgfältig nachtropfen, spült nochmals mit 0,4 und ein drittes Mal mit 0,2 oder höchstens 0,4 cm^3 Wasser nach. Nun fügt man mit Hilfe einer in Tausendstel eingeteilten,

²⁵⁾ Solche Röhrchen können nebst Gestell für 20 Stück bei *Karl Kirchner*, Bern, bezogen werden.

0,1 cm³ fassenden Pipette 0,02 cm³ Chloroform hinzu, versetzt mit einem Tropfen der weiter oben (siehe Nachweis von Jod in jodiertem Salz) genannten Nitrit-Schwefelsäure (ca. 0,05 g KNO₂ auf 10 cm³ 3-fach n-H₂SO₃), hält das Röhrchen mit der einen Hand am oberen Teil nahezu wagrecht und klopft mit der andern Hand ungefähr 80 mal in schneller Folge kräftig an den untern Teil. Der Chloroformtropfen schwimmt ursprünglich auf der wässerigen Flüssigkeit. Durch das Klopfen findet eine Zersprengung in kleinste Tröpfchen und eine gute Durchmischung statt. Zum Schluss zentrifugiert man das Röhrchen kurze Zeit, damit etwa noch an der Oberfläche hängendes Chloroform hinuntergeschleudert wird und vor allem auch deshalb, weil die Chloroformlösung gelegentlich eine leichte Trübung aufweist, welche die genaue Abschätzung des Jodgehaltes erschweren würde.

Zum Vergleich stellt man sich passende Typen her aus einer Stammlösung, welche in 100 cm³ 10 mg KJ oder, wenn man will, 13,7 mg KJ, entsprechend 10 mg Jod enthält. Man misst mit einer 0,1 cm³ Pipette die gewünschten Mengen, z. B. 0,01, 0,02, 0,03 cm³ für 1, 2, 3 γ KJ bzw. J und weiterhin dazwischen liegende Mengen in die Jodausschüttelungsröhrchen, verdünnt entsprechend mit Wasser und setzt in der beschriebenen Weise das Jod in Freiheit und schleudert ebenfalls aus. Die Flüssigkeitsmenge in den Vergleichsröhrchen muss ziemlich genau gleich sein, wie bei der zu untersuchenden Probe.

Durch Vergleichen lässt sich das Jod ungefähr mit folgender Genauigkeit abschätzen:

Zwischen 0,3 und 1,5—2 γ mit einer Genauigkeit von ca. 0,1 γ,
 » 2 » 5 γ » » » » 0,2—0,5 γ.

Die Genauigkeit hängt u. a. auch von der Beleuchtung ab. Am besten hält man das Röhrchen gegen ein mattiertes Fenster, welches nicht direkt von der Sonne beleuchtet ist. Man versuche auch, es etwas tiefer zu halten, so dass das Licht mehr von oben einfällt. Je nach den örtlichen Verhältnissen und der Tageszeit muss der günstigste Beobachtungsort ausgesucht werden. Bedeckter Himmel ist günstiger als blauer.

Von ungefähr 2,5—3 γ an ist die zugesetzte Chloroformmenge zu gering. Die Lösung wird zu stark gefärbt, um sie gut vergleichen zu können. Man setzt dann bis zu etwa 4—5 γ nochmals 0,02 cm³ Chloroform zu, bei noch höhern Gehalten geht man auf etwa das dreifache des Lösungsmittel.

Man macht dabei die Beobachtung, dass die verdünnteren Lösungen im Verhältnis intensiver gefärbt sind. 3 γ Jod, in 0,04 cm³ Chloroform gelöst, ist mehr als halb so stark gefärbt, wie in 0,02 cm³. Das kommt daher, dass das Chloroform bei der Ausschüttelung nur etwa 2% der wässrigen Lösung ausmacht und dass da nicht das gesamte Jod extrahiert wird. Ein Teil bleibt, wohl mit dem gelösten Chloroform zusammen, im Wasser gelöst. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, dass die zu untersuchende Lösung und der Typ in der Flüssigkeitsmenge nicht wesentlich von einander abweichen dürfen.

Prinzipiell wäre es ja wünschenswert, wenn die Flüssigkeitsmenge, in der das Jodid gelöst ist, noch weiter herabgesetzt werden könnte. Durch Verwendung ganz kleiner Platinschälchen kann man zum Lösen und Nachspülen mit etwas weniger Wasser auskommen; aber im ganzen wird man sich mit der Empfindlichkeit nach der beschriebenen Arbeitsweise begnügen dürfen.

Die prozentuale Genauigkeit dieser kolorimetrischen Bestimmung beträgt höchstens 10%. Bei steigendem Judgehalt nimmt sie nicht zu, wie dies ja im Wesen der kolorimetrischen Bestimmungsmethoden überhaupt liegt. Bei etwas höhern Judgehalten, etwa von 5 γ aufwärts, lässt sich hingegen die Genauigkeit steigern durch Verwendung des folgenden, eigens für diese Zwecke konstruierten Centrifugermikrokolorimeters.

Centrifugermikrokolorimeter. Der Apparat ist nach dem Prinzip des *Dubosq'schen Kolorimeters* gebaut. (Siehe Fig. 3, S. 177.)²⁶⁾

Der Hauptteil des Apparates besteht aus zwei auf der einen Seite in der Mitte bauchig aufgeblasenen Gefässen. Ihr Boden ist aussen flach geschliffen. Am untern Teil befindet sich eine Millimetereinteilung bis zu 15 mm Höhe. In die beiden Gefässen ragen zwei unten geschlossene Röhrchen mit ebenfalls flachgeschliffenem Boden, die zur Einstellung der gewünschten Schichthöhe dienen. Die Gefässen werden in einen aufklappbaren Halter gebracht, in dem sie so ruhen, dass sie mit dem obern Teil schwach gegeneinander geneigt sind. Durch eine Feder werden die innern Röhrchen gehalten und können von Hand leicht auf- und abbewegt werden. Unter den Gefässen ist eine bewegliche Milchglasscheibe angebracht, um das auffallende Licht durch den Apparat zu werfen. Die geneigte Stellung der Gefässen ermöglicht, dass man von einer gewissen Höhe (ca. 20 cm) mit einem Auge durch beide Apparate durchsehen und die Vergleichung der Färbungen vornehmen kann.

Die Gefässen sind so klein, dass sie bequem in der *Gerber'schen Milchzentrifuge* oder einer andern beliebigen Laboratoriumszentrifuge ausgeschleudert werden können.

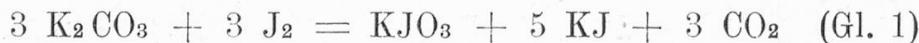
Der Inhalt der Gefässen beträgt, so weit die Einteilung reicht, ca. 0,5 cm³, der übrige verfügbare Raum etwas über 3 cm³. Ausserdem ist noch Raum vorhanden für das Einsenken der Glasröhren. Man kann also im Maximum etwa 3 cm³ wässrige Lösung und 0,5 cm³ Chloroform verwenden.

Die Handhabung des Apparates ergibt sich aus dem Gesagten ohne weiteres. Man bringt die wässrige Lösung des Rückstandes in das eine der Kolorimetergefässen, fügt je nach dem zu erwartenden Judgehalt 0,2—0,5 cm³ Chloroform hinzu, setzt das Jod durch Beigabe eines Tropfens Nitrit-Schwefelsäure in Freiheit, schüttelt, wie oben beschrieben, kräftig durch und zentrifugiert.

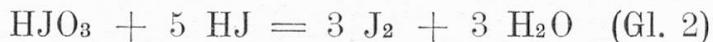
²⁶⁾ Zu beziehen durch die Firma *Karl Kirchner*, Bern.

Im zweiten Röhrchen wird mit einer Jodlösung ähnlichen Gehaltes dasselbe vorgenommen. Man bringt die Gefäße nun in den Halter, indem man gleichzeitig die innern Röhrchen so weit eintaucht, dass sie das Chloroform noch nicht berühren und sie in dieser Stellung durch Schliessen des Halters festklemmt. Man bringt nun die eine Lösung auf eine bestimmte Schichthöhe und stellt die andere danach ein. Die Jodgehalte entsprechen den reziproken Schichthöhen.

Hat man eine Bestimmung in den Jodausschüttlungsröhrchen vorgenommen und will sie im Kolorimeter wiederholen, so darf man sie, wenn man Anspruch auf möglichste Genauigkeit macht, nicht einfach hinübergiessen und die Chloroformmenge auf die im Kolorimeter notwendige ergänzen. Durch Verdunsten von Chloroform und wahrscheinlich auch von Jod würde ein Fehler entstehen. Man geht folgendermassen vor. Man fügt zu der Flüssigkeit einen Tropfen Pottaschelösung und schüttelt kräftig um. Das freie Jod wird in Jodat und Jodid übergeführt nach folgender Gleichung:



Man giesst die Lösung in eine Platinschale, setzt noch einen zweiten Tropfen Pottaschelösung hinzu, dampft ein und glüht schwach, verreibt den Rückstand mit Alkohol, dampft die alkalische Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser ein, zieht die Schale wieder durch die Flamme, löst den Rückstand in Wasser und führt die kolorimetrische Bestimmung aus. Diesmal braucht man statt der Nitrit-Schwefelsäure nur Schwefelsäure zuzusetzen, da beim Ansäuern durch die Umkehrung der soeben genannten Reaktion wieder Jod entsteht im Sinne der Gleichung:



Von etwa 10 γ Jod an bis zu den höchsten Gehalten empfiehlt sich auch die Titration nach *Winkler*, ähnlich, wie wir sie oben (siehe Untersuchung von jodierten Salzen) beschrieben haben. Man nimmt sie am besten nach der kolorimetrischen Bestimmung vor. Die Ausführung geschieht hier wie folgt:

Titration sehr kleiner Jodmengen. Nach Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung fügt man zu der Lösung überschüssiges, frisches Chlorwasser. In der Regel genügt 0,5—1 cm³. Man giesst die Flüssigkeit in einen 50 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben, spült mit wenig Wasser nach, setzt 2 Tropfen n-HCl und einige Kalkspatsplitterchen hinzu und dampft über freier Flamme bis auf 2—3 cm³ ein. Man tut gut, mindestens $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit wegzuköchen, damit sicher alles Chlor entfernt ist. Der Rückstand wird abgekühlt, mit einem Kriställchen Kaliumjodid und einem Tropfen Stärkelösung versetzt und mit Hilfe einer 0,1 oder 1 cm³ fassenden, in Tausendstel bezw. Hundertstel cm³ eingeteilten Pipette mit $\frac{n}{100}$ -Thiosulfatlösung titriert. Der Titer der Lösung wird jedesmal neu bestimmt.

Da man in so konzentrierter Lösung arbeitet, ist der Umschlag ausserordentlich scharf; man kann durch Abstreichen der Pipette am Boden des schräg gehaltenen Erlenmeyerkolbens Mengen von $0,001 \text{ cm}^3$ bequem zusetzen.

Anfänglich verwendete ich diese theoretisch so schöne Titration auch bei bedeutend kleineren Jodmengen. Da zeigte sich aber oft eine unbefriedigende Uebereinstimmung mit der kolorimetrischen Methode. In der Regel erhielt man durch Titration etwas mehr, als kolorimetrisch. Die vergleichenden Versuche wurden weniger mit Wässern, als mit Lebensmitteln ausgeführt. Als Grund für diese Differenzen mag folgendes in Betracht fallen:

Fehlerquellen bei der kolorimetrischen Bestimmung und bei derjenigen durch Titration.

1. Wenn die Verbrennung der organischen Substanz nicht vollständig war, ist die wässrige Lösung ganz leicht gefärbt. Man erhält eine etwas violetttstichige oder trübe Chloroformlösung. Der Wert fällt dann entschieden zu niedrig aus. Schüttelt man die Flüssigkeit mit einem Tropfen Pottasche und arbeitet sie wie vorhin beschrieben nochmals auf, so erhält man einen höhern, richtigeren Wert.

2. War bei der Herstellung der Typlösung etwas weniger Wasser verwendet worden, als bei der zu untersuchenden Lösung, so fällt der Typ, wie oben erörtert, etwas zu stark, die andere Lösung entsprechend zu schwach aus.

3. Wenn zu viel Salze in der Lösung sind, erhält man kolorimetrisch einen etwas zu niedrigen Wert, während die Titration dadurch nicht beeinflusst wird.

4. Bei den vergleichenden Versuchen mit den beiden Methoden bekam ich den Eindruck, dass die Titrationsmethode gelegentlich etwas zu hohe Werte liefern kann. Der positive Fehler macht bei den kleinsten Werten prozentual leicht 20—50 % oder noch mehr aus, bei den höhern Werten kommt er praktisch nicht mehr in Betracht. Es mögen Spuren oxydierender Substanzen zugegen sein, welche mit dem zugesetzten Kaliumjodid reagieren. Dieser Punkt ist noch nicht genügend abgeklärt. Vorläufig halte ich es für richtig, wenn man sich bei den geringsten Jodmengen an die kolorimetrische Bestimmung hält und erst bei etwas grösseren, wo der genannte Fehler quantitativ keine Rolle mehr spielen kann, an die Titration. Der Titration vorangehend ist übrigens die kolorimetrische Schätzung als Kontrolle stets zu empfehlen.

Trennung des anorganisch und des organisch gebundenen Jodes bei Wasser.

Das Wasser wird in gewöhnlicher Weise in Gegenwart von Pottasche konzentriert und schliesslich auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mehrmals unter gutem Verreiben mit einem Achatpistill mit 90 % igem Alkohol ausgezogen. Der unlösliche Rückstand enthält nur organisch gebundenes Jod und wird in gewohnter Weise weiter verarbeitet. Die alkoholische Lösung wird nach dem Verdünnen mit Wasser in einer Platinschale

zur Trockne verdampft, in wenig Wasser gelöst und in einen Zentrifugierscheidetrichter (Beschreibung folgt S. 192) gebracht. Man kann nun entweder das gesamte anorganisch gebundene Jod zugleich abscheiden oder eine Trennung in zwei Fraktionen vornehmen. Im erstern Falle versetzt man die Lösung mit etwa dem halben Volumen Chloroform, fügt ein Körnchen Kaliumnitrit zu und säuert mit 0,2—0,3 cm³ 3-fach normaler Schwefelsäure an. Man schüttelt, zentrifugiert und prüft einen Tropfen der wässrigen Lösung mit Jodkalium-Stärkepapier, um sicher zu sein, dass genügend Nitrit zugesetzt worden ist. Nun trennt man die Chloroformlösung ab, schüttelt sie im Reagensglas mit einigen Tropfen Pottaschelösung, giesst sie in eine Platinschale, spült das Reagensglas mit Wasser nach und verdampft sorgfältig zur Trockne. Darauf glüht man, zieht mit Alkohol aus und verarbeitet nach dem gewöhnlichen Verfahren. Die wässrige, mit Chloroform extrahierte Lösung kann noch weiteres organisch gebundenes Jod enthalten. Man macht die Lösung mit Pottasche alkalisch, dampft ein, glüht schwach und verarbeitet in gewohnter Weise.

Man kann das anorganische Jod auch in zwei Fraktionen ausziehen. Wenn man bei der Chloroformausschüttung kein Nitrit zusetzt, sondern nur Schwefelsäure, so wird in der Regel doch etwas Jod in Freiheit gesetzt, aber meist nicht alles. Wird dann eine weitere Extraktion mit Nitritzusatz vorgenommen, so erhält man den Rest des anorganisch gebundenen Jodes.

Man könnte nun leicht geneigt sein, das mit Schwefelsäure allein abgeschiedene Jod als den Teil anzusehen, der ursprünglich als freies Jod in Wasser enthalten war. Nach der Gl. 1 auf S. 189 muss eventuell vorhandenes freies Jod durch die zugesetzte Pottasche in Jodid und Jodat übergeführt werden; beim Ansäuern wird es dann wieder nach Gl. 2 in Freiheit gesetzt. Der Rest des anorganischen Jodes, der nur durch salpetrige Säure abgespalten wird, muss als Jodid vorhanden sein.

Nun liegt aber eine Schwierigkeit darin, dass im Wasser wohl stets Spuren von Nitrit vorhanden sind, im Regen durch elektrische Entladungen entstandenes Ammoniumnitrit, im Boden hauptsächlich durch Mineralisierung organischer Stoffe gebildetes Kaliumnitrit. Durch die salpetrige Säure wird beim Ansäuern natürlich auch Jod abgespalten, welches ursprünglich als Jodid vorhanden war. Die Trennung in die beiden Fraktionen sagt uns also nur, welcher Anteil schon ursprünglich sicher als Jodid vorhanden war (2. Fraktion), während es vom Rest (1. Fraktion) unsicher ist, ob er im Wasser als Jod oder als Jodid vorlag.

Wir haben gesehen, dass ein Teil des organisch gebundenen Jodes in Alkohol unlöslich, der andere darin löslich ist. *Gauthier* (l. c.) sah bei seinen Untersuchungen von Luft und Meerwasser das alkoholunlösliche Jod als organisiertes Jod an, welches in Form von Mikroorganismen vorhanden ist, das alkohollösliche hingegen als irgendwie organisch gebundenes Jod. Es scheint uns zweifelhaft, ob wir diese Einteilung bei unsren schweizerischen Trinkwässern und Niederschlägen anwenden dürfen; die alkoholunlöslichen

Jodverbindungen können doch wohl auch zum Teil aus toter organischer Materie bestehen. Diese Sache müsste weiter untersucht werden.

Wir können also folgende Trennung des Jodes in den Wässern vornehmen:

- A. In Alkohol unlöslich (organisch gebunden, vielleicht ganz oder z. T. in organisierter Form [Mikroorganismen]).
- B. In Alkohol löslich.
 - 1. Wird durch Schwefelsäure freigemacht (anorganisch gebunden, vielleicht ganz oder teilweise freies Jod).
 - 2. Wird durch salpetrige Säure freigemacht (anorganisch gebunden, Jodid).
 - 3. Wird durch salpetrige Säure nicht freigemacht (organisch gebunden).

Im Folgenden sei der Zentrifugierscheidetrichter besprochen, welcher bei diesen Untersuchungen benutzt worden ist.

Zentrifugierscheidetrichter.

Die quantitative Trennung einer wässrigen und einer Chloroformschicht ist bekanntlich schwierig, weil immer einige Chloroformtröpfchen auf der wässrigen Schicht schwimmen und auch durch Klopfen nicht ganz hinunterzubringen sind. Diese Schwierigkeiten vermehren sich ganz bedeutend, wenn man mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten hat. Außerdem entstehen beim Ausschütteln unreiner Lösungen, wie wir sie bei der Aufarbeitung der Wässer meist in Händen haben, gelegentlich Trübungen, die sich beim Stehenlassen nicht leicht klären. Aus diesen Gründen war das Bedürfnis nach einem Scheidetrichter vorhanden, in welchem die zu trennenden Flüssigkeiten nach dem Ausschütteln gleich ausgeschleudert werden können. Der in Fig. 4, S. 177 abgebildete Apparat bewährte sich für unsere Zwecke gut.

Der Apparat besteht aus einem zylindrischen Scheidetrichter, welcher in ein zweites zylindrisches Gefäß eingeschliffen ist. Der Hahn des Scheidetrichters ist so gebohrt, dass er in senkrechter Richtung geschlossen, in wagrechter geöffnet ist. Diese sonst nicht gebräuchliche Anordnung war notwendig, da der Trichter nur bei senkrechter Stellung in das untere Gefäß passt. Die Dimensionen sind so gewählt, dass der Apparat nach Entfernung einer Messinghülse in eine *Gerber'sche* Zentrifuge passt. Die beiden Messingklammern, welche sonst die Hülse halten, stützen hier den Apparat. Eine aufgestülpte Gummikappe schützt den Boden des untern Gefäßes beim Zentrifugieren. Der verwendbare Raum des Scheidetrichters beträgt ca. 30 cm³.

Der Apparat lässt sich noch bei manchen andern Laboratoriumsarbeiten gut verwenden, wo es sich um eine scharfe und quantitative Trennung kleinerer Flüssigkeitsmengen handelt. Er ist zu beziehen bei der Firma *Karl Kirchner*, Bern.

Methode der Jodbestimmung in natürlichen, nicht jodierten Salzen.

Bei dem minimalen Jodgehalt der meisten Salze fällt die direkte Titration, wie wir sie bei den jodierten Salzen beschrieben haben, selbstverständlich ausser Betracht. In gewissen Salzmutterlaugen kann sie aber angewendet werden. Man verfuhr im allgemeinen nach dem folgenden Konzentrationsverfahren:

Je nach dem erwarteten Jodgehalt wird eine mehr oder weniger grosse Salzmenge, meist 100 g bis 1 kg, gelegentlich auch mehrere kg, unter Zusatz von Phenolphthalein und so viel Pottaschelösung aufgekocht, dass die Flüssigkeit rot gefärbt bleibt. Dabei fallen Ca und Mg als Carbonate aus. Man filtriert; wenn man eine sehr grosse Salzmenge in Arbeit hat, dampft man die Lösung in einem Emailtopf ein, bei kleineren Mengen besser unter stetem Umschütteln in einem geräumigen Kolben aus Jenaerglas. Wenn sich reichlich Kochsalz ausscheidet, kühlte man ab und filtriert durch eine Nutsche. Das Salz wird 2—3 Mal mit kleinen Mengen Wasser ausgewaschen, wobei natürlich ein beträchtlicher Teil davon wieder in Lösung geht. Das Filtrat samt Waschwasser wird von neuem konzentriert und so fortgefahrene, bis die Lösung nur noch 100—150 cm³ beträgt. Dann dampft man, am besten in einem 400 cm³ fassenden Kolben unter kräftigem Umschütteln so weit ein, dass nur noch ein feuchter Salzbrei übrig bleibt. Man trägt Sorge, dass dieser an keiner Stelle ganz trocken wird. Man setzt dann das 4—6fache an starkem Alkohol zu, kühlte ab, saugt den Salzbrei ab und wäscht mit Alkohol nach. Die Waschflüssigkeit wird am besten besonders aufgefangen. Das Filtrat wird nun destilliert, wobei man auch wieder durch Schütteln ein Ueberspritzen verhindern muss. Wenn der Alkohol übergegangen ist, dampft man über freier Flamme wieder bis zum feuchten Salzbrei ein, setzt nun den Waschalkohol der letzten Filtration zu, wobei wieder reichlich Salz ausfällt. Man filtriert wieder und destilliert wieder ab wie vorhin. Der jetzt verbleibende Salzbrei wird nochmals mit wenig Alkohol ausgezogen und dieser in einer Platinschale nach dem Verdünnen mit demselben Volumen Wasser zur Trockne verdampft. Man fährt nun mit der Alkoholbehandlung, von jetzt an unter Zusatz einiger Tropfen Pottaschelösung, fort bis nur noch ein kleiner Rückstand verbleibt, glüht diesen schwach unter Zusatz von Pottasche und verarbeitet ihn weiter wie bei Wasser angegeben ist.

Die Methode ist sehr mühsam wegen der Notwendigkeit, die siedende Kochsalzlösung ununterbrochen zu schütteln. Dampft man, wie es bei Versuchen mit mehr Material, so bei einem Versuch mit 10 kg Salz, gemacht wurde, in einem Emailtopf ein, so lässt sich das Salz grossenteils mit einer Schaumkelle ausschöpfen. Mit der Zeit bilden sich aber am Boden des Topfes kompakte Salzkrusten, welche kaum entfernt werden können. Kleinere Mengen in Emailgeschirr einzudampfen ist unangenehm wegen Krusten, die sich an den Wanduugen des Gefäßes bilden und leicht eintrocknen und dann überhitzt werden. Sie können etwas Jod einschliessen, welches nicht gut mit kleinen Wassermengen auszuwaschen ist.

Die Resultate mit dieser Methode waren befriedigend. Kleine zugesetzte Jodidmengen wurden wiedergefunden.

Man versuchte auch andere Methoden, z. B. eine von *Koeltstorfer*²⁷⁾ für die Jodbestimmung in Meerwasser angegebene. Meine Resultate fielen aber zu niedrig aus. Es gelang nie, alles Jod unter den gegebenen Bedingungen überzudestillieren.

Ferner wurde versucht, die konzentrierte Salzlösung unter Zusatz von salpetriger Säure 5—6 Mal mit 5% Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff auszuschütteln und die Chloroformlösung sachgemäß weiter zu verarbeiten. Die Methode scheint sehr einfach und hätte grosse Vorzüge vor der langwierigen Eindampfmethode. Leider aber zeigte es sich, dass es unmöglich ist, das Jod auf diese Weise quantitativ aus konzentrierten Salzlösungen auszuschütteln. Die Extraktion aus Salzlösungen geht bedeutend schlechter, als aus wässriger Lösung. Deshalb hat ja auch *Winkler*²⁸⁾ bei seinem ähnlichen Vorgehen bei Meerwasser einen Kontrollversuch mit einer entsprechend zusammengesetzten Salzlösung vorgenommen.

In letzter Zeit wurden Versuche nach einem vierten Verfahren vorgenommen, welches sehr aussichtsreich scheint, aber erst noch genauer ausgearbeitet werden muss.

Methode der Jodbestimmung in pflanzlichen Materialien.

Es wurden meist 1—3 kg Material verarbeitet. In manchen Fällen, besonders bei grünem Gemüse, kommt man auch mit weniger aus.

Die Methode besteht im Prinzip im Verbrennen unter Alkalizusatz, Auslaugen der Asche und Verarbeiten nach den oben angegebenen Vorschriften.

Bei der Verbrennung muss Alkali unbedingt in ziemlich grossem Ueberschuss vorhanden sein, sonst kann ein Teil des Jodes als HJ entweichen. Die Verbrennung muss bei möglichst niedriger Temperatur vorgenommen werden, da Alkalijodid, wie ja auch Chloride, bei heller Rotglut etwas flüchtig ist. Andererseits muss aber die Verbrennung möglichst vollständig durchgeführt werden, da sonst in der Kohle erhebliche Mengen Jod zurückbleiben. Bei Untersuchungen über die Bestimmung der Mineralstoffalkalität von Lebensmitteln²⁹⁾ konnte die Erfahrung gemacht werden, dass die Verbrennung am besten, d. h. am schnellsten und bei geringster Zufuhr von Wärme vor sich geht, wenn die anorganischen Säuren einschliesslich die in organischer Bindung vorhandenen säurebildenden Elemente (P, S) und die Basen in einem solchen gegenseitigen Verhältnis da sind, dass die Basen ein wenig überwiegen. Andererseits verbrennt die Substanz um so leichter, je mehr die Erdalkalien gegenüber den Alkalien vorherrschen.

²⁷⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 1878, 17, 305.

²⁸⁾ Siehe Kap. 1.

²⁹⁾ Diese Mitteilungen, 1916, 7, 81—116.

In unserm Falle darf man sich nun nicht damit begnügen, die anorganischen Basen nur schwach überwiegen zu lassen, um eine leichte Verbrennung zu gewährleisten, weil doch die Möglichkeit vorhanden ist, dass bei der Verbrennung starke, wenig flüchtige organische Säuren entstehen, welche HJ austreiben können. Man erhält tatsächlich zu niedrige Werte beim Arbeiten mit nur geringem Alkalizusatz. Hingegen kann die Verbrennung erleichtert werden durch Zusatz von Calcium in Form von Hydroxyd. Teils arbeitete man mit Kalkmilch allein, teils wurde daneben noch Pottasche verwendet, da der Kalkbrei die Substanz meist nicht so gut benetzt und durchdringt.

Man geht am besten folgendermassen vor: Das Material wird in einer geräumigen, flachen Eisenschale mit je 7 g zu einem feinen Brei verriebenen Calciumhydroxyd und 3 cm³ Pottaschelösung auf je 100 g Substanz versetzt und mit so viel Wasser verdünnt, dass beim darauffolgenden Kochen alles gleichmässig benetzt wird. Man dampft auf einem Gasofen ein, trocknet und verbrennt vorsichtig. Obst, Kartoffel, Rüben und andere saftige Materialien können vorteilhaft durch eine Fleischhhackmaschine gelassen werden. Man dampft am besten zuerst den flüssigen Anteil ein und setzt dann erst den festen hinzu. Sind verholzte oder sonst harte Materialien, wie etwa Getreide, zu verbrennen, so empfiehlt es sich unter Umständen, sie zuerst im Autoklav mit den basischen Zusätzen ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde auf 2—3 Atmosphären zu erhitzen.

Bei der Verbrennung ist es nicht günstig, zu dicke Schichten feuchten Materials auf einmal in die Schale zu bringen, besonders bei stärkehaltigen Nahrungsmitteln, da sonst das Wasser nicht gut entweichen kann. Auch empfiehlt es sich, zuerst bei geringer Hitze zu entwässern und dann erst allmälig die Temperatur zu steigern. Das Material wird von Zeit zu Zeit mit einem flachen Eisenstab gerührt und gewendet. Es soll sich nicht entzünden; wenn es an einzelnen Stellen ins Glühen kommt, bedeckt man diese mit etwas unverbrannter oder bereits veraschter Substanz, damit etwa bei Glühtemperatur sich verflüchtigendes Jodalkali Gelegenheit hat, sich daran wieder zu kondensieren. Zum Schluss erhitzt man die Ränder der Schale noch besonders, weil sich da meist Krusten von organischer Substanz angesetzt haben.

Die Verbrennung kann bei Gemüsen und Früchten in der Regel so gut wie vollständig zu Ende geführt werden; bei Getreide ist dies bedeutend schwieriger. Wenn die Veraschung so weit wie möglich fertig ist, kocht man die Asche 5—6 Mal mit ziemlich viel Wasser aus und saugt jedesmal auf der Nutsche gut ab. Das Filtrat soll farblos oder ganz hellgelb gefärbt sein. Wenn sich erhebliche Mengen unverbrannter Kohle vorfinden, so verbrennt man nochmals und laugt wieder aus. Die vereinigten Filtrate werden in einem Glaskolben eingedampft. Ist nicht viel Material verwendet worden, so kann man in manchen Fällen ohne weiters nahezu zur Trockne einkochen und den feuchten Rückstand mit Alkohol extrahieren. Die alkoholische Lösung verarbeitet man weiter, wie bei Wasser.

Ist viel Material verbrannt worden oder fängt die Lösung beim Eindampfen zu schäumen an, so setzt man Phenolphthalein zu und neutralisiert mit HCl (1:1) nahezu bis zur Entfärbung; dann dampft man weiter ein und wiederholt die Neutralisation von Zeit zu Zeit, da sich die Lösung immer wieder rot färbt. Zum Schluss wird bei schwach alkalischer Reaktion bis zum Salzbrei eingedampft und dieser mit Alkohol behandelt und weiter verarbeitet, wie bei der Jodbestimmung in Salzen angegeben. Unbedingt notwendig ist diese Neutralisation bei kieselsäurereichen Nahrungsmitteln, also bei grünen Gemüsen und ganz besonders bei Gras, da sonst Natriumsilikat in die alkoholische Lösung gelangt und später stört. Nach der Hauptneutralisation hat sich bei Gras so viel Kieselsäure ausgeschieden, dass man gut tut, sie abzusaugen, auszuwaschen und das Filtrat weiter unter sorgfältiger Neutralisation einzudampfen. Zum Schluss verwendet man nicht mehr die starke, sondern nur noch n-HCl. Sollte man aus Versehen angesäuert haben, so setzt man sogleich einige Tropfen Pottaschelösung zu. Die Lösung soll stets gegen Phenolphthalein, nicht nur gegen Methylorange alkalisch reagieren.

Methode der Jodbestimmung bei tierischen Materialien.

Fleisch und andere feste Materialien werden mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes gelöschem Kalk und derselben Menge Pottaschelösung (8—900 g im Liter) im Autoklav $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde auf 2 Athmosphären erhitzt, wobei es nahezu ganz in Lösung geht. Bei Eiern, Blut, Milch genügt ein Mischen mit den genannten Zusätzen. Milch erfordert übrigens einen kleinern Zusatz, nur etwa die Hälfte. Man verascht, wie bei den pflanzlichen Materialien. Meist bleibt viel unverbrannte Kohle zurück. Man muss also nach dem Auslaugen weiter verbrennen. Sollte das Filtrat mehr als ganz schwach gelblich gefärbt sein, so muss es in einer eisernen Schale verdampft und nochmals ganz schwach geäugt werden, sonst bleibt ein grosser Teil des Jodes im alkoholunlöslichen Rückstand. Die Neutralisation des Filtrates kann hier meist umgangen werden. Im übrigen fährt man fort, wie oben angegeben.

Methode der Jodbestimmung in Fetten und Oelen.

Fette und Oele müssen vor der Verbrennung verseift werden. Man setzt zu je 100 g Material 10 g reines Kaliumhydroxyd (*Merk*)³⁰⁾, welches zuvor in ganz wenig Wasser gelöst worden ist, fügt 50 cm³ Alkohol (95 %) zu und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbad, destilliert dann den Alkohol grösstenteils auf dem Wasserbad ab, bringt die Seife in eine eiserne Schale, fügt auf je 100 g Fett 5 g gelöschten Kalk zu und erhitzt so, dass eine trockene Destillation der Seife eintritt. Die Entzündung wird möglichst vermieden. Am besten lässt sie sich verhüten, wenn man nur kleinere Mengen auf einmal in einer geräumigen Schale erhitzt. Zum Schluss glüht man schwach, wobei man die Ränder der Schale noch

³⁰⁾ Das *Merk*'sche Kaliumhydroxyd D. A. B. V., in Stangen erwies sich als jodfrei.

besonders erhitzt und laugt aus. Es bleibt stets etwas Kohle zurück, die nun noch fertig verbrannt wird. In der Regel ist die Lösung gefärbt und muss nochmals eingedampft und geglüht werden. Im übrigen wird verfahren, wie oben angegeben.

4. Ueber den Judgehalt von Speisesalzen.

Die Untersuchung unserer schweizerischen Salze wurde besonders deshalb aktuell, weil die Hypothese von *Hunziker* (Adliswil) aufgestellt und in letzter Zeit hauptsächlich von *Eggenberger* verfochten worden ist, der Kanton Waadt sei vom Kropf verschont, weil die Bevölkerung das jodhaltige Salz von *Bex* konsumiere, die übrige Schweiz hingegen, besonders auch die an die Waadt grenzenden Teile des Kantons Freiburg, litten mehr oder weniger an Kropf, da dort nur das jodfreie Salz der Vereinigten schweizerischen Rheinsalinen zur Verfügung stehe. Die genannten Forscher stützen sich dabei auf eine Analyse von *Brunner* aus dem Jahre 1883, wonach die Sole von *Bex* damals 11 mg MgJ_2 (= 10 mg J), die Mutterlauge 201 mg MgJ (= 183 mg oder 183 000 γ J) im Liter enthalten haben soll.

Neuere Untersuchungen von *Dutoit* und von *Arragon* zeigten nun, dass von solchen Judgehalten heute keine Rede sein kann. Sie konnten in der Mutterlauge Spuren, in der Sole kein Jod nachweisen. *Fleissig*³¹⁾ fand in der Mutterlauge 2000—2300 γ Jod, womit unsere Untersuchungen (siehe unten) gut übereinstimmen. In der Sole konnte auch er kein Jod nachweisen. Trotz den heutigen Analysen und obgleich von waadtländischen Forschern, *Galli-Valerio*, *Messerli*, darauf hingewiesen wird, dass der Kropf auch im Kanton Waadt recht verbreitet ist, hält *Eggenberger* an der genannten Hypothese fest, in der Ueberlegung, dass der Judgehalt der Sole vermutlich ein wechselnder sei, dass er vor 40 Jahren der Analyse von *Brunner* entsprochen und dadurch bei der früheren Generation zur Verhütung des Kropfes beigetragen haben könne.

Herr Dr. *Eggenberger* verschaffte mir den grössten Teil der Salze, deren Untersuchung im folgenden besprochen wird. Er unternahm im vorigen Herbst eine Reise nach Südfrankreich eigens zu dem Zweck, mir einwandfreie Proben von Solen, Mutterlaugen und Salzen aus den dortigen Salinen und von andern dort konsumierten Salzen, sowie auch Meersalzproben zu verschaffen. Ich möchte Herrn Dr. *Eggenberger* auch an dieser Stelle für seine Bemühungen meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Ebenso danke ich Herrn Dr. *Paltzer*, Direktor der vereinigten schweizerischen Rheinsalinen und Herrn *Payot*, directeur de la Société vaudoise des Mines et Salines de *Bex* für die Zuvorkommenheit, mit welcher sie mir zahlreiche Proben aus ihren Betrieben bereitwilligst zur Verfügung stellten.

Die ersten Versuche, den Judgehalt dieser Salze festzustellen, wurden nach *Köttstorfer* (l. c.) durch Destillation des gelösten Salzes mit $FeCl_3$ und

³¹⁾ Schweiz. Apotheker Ztg. 1922, 60, 596.

H_2SO_4 oder HCl vorgenommen. Man verwendete ein in Bern gekauftes Salz der Rheinsalinen in Mengen von $\frac{1}{3}$ —1 kg und fand kein Jod darin. Man prüfte dann die Methode an einem jodierten Salz mit 700 γ KJ im Liter, indem man 100 g des Salzes in 800 cm^3 Wasser löste, mit 1 g FeCl_3 und 10 cm^3 conc. HCl versetzte und von der Lösung dreimal 200 cm^3 abdestillierte.

Man fand in der 1. Fraktion 60 γ
 2. » 70 »
 3. » 40 »
 —————
 170 » KJ, statt 700, also nur 40 %.

Einige andere Versuche, auch mit kleineren Mengen, fielen nicht wesentlich besser aus. Die Methode bewährte sich also für unsere Verhältnisse nicht. Man verliess sie daher und ging zu dem oben beschriebenen Konzentrationsverfahren über.

Einige Versuche mit je 1 kg des erwähnten Salzes gaben auch nach diesem Verfahren kein Jod, während kleinere zugesetzte Jodmengen wieder gefunden wurden. Man bezog daher neuerdings am 1. Juli 1922 einen grössern Posten Salz, diesmal von einer neuen Sendung, und verarbeitete 10 kg, wo von 2—3 kg noch von der ersten Probe stammten. Zu unserer Ueberraschung erhielt man nun eine starke Farbenreaktion, die 85 γ , also 8,5 γ J im kg Salz entsprach. Man wiederholte den Versuch mit 1 kg Salz und erhielt 10,0 γ , ferner mit 200 g und fand 9,5 γ Jod im kg. Damit war zum ersten Mal Jod im Salz der vereinigten schweizerischen Rheinsalinen gefunden worden.

Eine Mutterlauge von Schweizerhalle, die mir am 19. Juli zugesandt worden war, enthielt 140 γ Jod im Liter.

Man untersuchte nun die Sole und Salze einer ganzen Siedeperiode von Schweizerhalle. Am 20. August wurde die Pfanne in Betrieb gesetzt. Jede Woche erhielt ich eine Probe der Sole und des ausgehobenen Salzes. Am 16. Oktober liess man die Pfanne eingehen. Die Tabelle 6 gibt die betreffenden Zahlen wieder. Wir fügen die oben gegebenen Werte, sowie den Jodgehalt eines Vacuumsalzes von Schweizerhalle bei.

Jodgehalte von Proben einer Siedeperiode und einiger anderer Salze von Schweizerhalle.

Tab. 6.

Datum	Sole γ J im Liter	Salze γ J im kg
20. August (Rohsole)	14	—
28. »	16	0
4. September	37	0,8
11. »	43	1,8
18. »	43	5,0
25. »	46	5,6
2. Oktober	46	6,8
9. »	50	7,7
16. » (Mutterlauge) . . .	50	7,7

Im Juni (in Bern gekauft)	—	0
1. Juli » » »	—	10,0
19. » (Mutterlauge)	140	—
30. August (Vacuumsalz)	—	6,2

Während der Siedeperiode fliest stets neue Sole in die Pfanne. Man hätte ein regelmässiges Ansteigen des Judgehaltes erwarten sollen. Weder bei der Sole, noch bei den Salzen steigt der Gehalt jedoch gleichmässig an, die Zunahme erfolgt mehr ruckweise. Auch erreichen selbst die jodreichsten Proben nicht ganz den Wert, der bei der in Bern am 1. Juli gekauften Probe gefunden worden war. Der Judgehalt der Mutterlauge vom 16. Oktober beträgt nur etwa $\frac{1}{3}$ von dem der früheren Lauge vom 19. Juli.

Alle diese Tatsachen sprechen deutlich dafür, dass der Judgehalt der Rheinfeldener Sole ein ungleichmässiger ist.

Herr Prof. *Tschirch* hat dies (nach mündlicher Mitteilung) theoretisch vorausgesehen. Nach seiner Ansicht wäre es viel erstaunlicher, wenn der Gehalt ein stets gleicher wäre. Die Salzlager pflegen nach unten durch eine Gipsschicht, nach oben durch eine Anhydritdecke abgegrenzt zu werden. Wegen ihrer ausserordentlichen Leichtlöslichkeit müssen sich die Jodide in der obersten Schicht des Salzlagers ausgeschieden haben oder sie befinden sich dort noch in der vorhandenen Feuchtigkeit gelöst. Nun muss man wohl annehmen, dass die Anhydritdecke da und dort Undichtigkeiten aufweist, durch welche Wasser von oben eindringen kann. Durch diese Infiltrationen, welche von äussern Umständen, vom Grundwasserstand, wohl auch von der Menge des eingepumpten Wassers und der ausgepumten Sole abhängen, gelangen bald grössere, bald kleinere Mengen von der oberen, jodidhaltigen Schicht in die Sole.

Auch bei jodhaltigen Quellen wurde schon beobachtet, dass das Abfliessen des Jodes sehr unregelmässig erfolgen kann. So fanden *L. Rivier* und *R. von Fellenberg*³²⁾ im Jahre 1853, nachdem mehrere Forscher zu ganz verschiedenen Resultaten gekommen waren, dass die Mineralquelle von Saxon im Kanton Wallis in kurzen Intervallen wechselnde Jodmengen abgibt, die von 0—100 mg im Liter schwankten.

Das Vacuumsalz von Schweizerhalle, ein feinkörniges, sehr reines Salz, wird nach chemischer Reinigung der Sole gewonnen und durch Ausschleudern abgetrennt. Sein verhältnismässig ziemlich hoher Judgehalt erklärt sich daraus, dass die Mutterlauge stets wieder in den Prozess zurückkehrt.

Wenden wir uns nun den Produkten der Saline von Bex zu. Hier wird auch ein Vacuumsalz gewonnen, aber nach einem andern Verfahren, als in Schweizerhalle. Das früher auch angewendete Siedeverfahren wurde während des Krieges wegen der steigenden Kohlenpreise verlassen. Das Vacuumverfahren ist das von *Piccard*. Die ganze Sole wird auf einmal im

³²⁾ Jahresber. *Liebig* u. *Kopp*, 1853, 714.

Vacuum verdampft, wobei nur eine kleine Menge Mutterlauge abfällt. Es ist vorauszusehen, dass hier ein bedeutend grösserer Teil des Jodes im Salz bleiben muss. Die Tabelle 7 gibt unsere Werte wieder. Das Salz wurde uns in 5 Paketen zu 1 kg von der Saline zugesandt. Man brachte es ohne gründliche Mischung in eine Pulverflasche in der Meinung, es stamme vom gleichen Salzhaufen und sei einheitlich. Die Analysen — es wurden 16 ausgeführt — stimmten nicht gut. Vermutlich war das Salz doch nicht einheitlich gewesen. Wir führen das Mittel aus unsren Bestimmungen an.

Jodgehalte der Produkte der Saline von Bex.

Tab. 7.

	γ J im kg bzw. im Liter
Sole	215
Mutterlauge	2150
Kondenswasser aus dem Vacuumapparat	1,0
Salz	260

Aus unsren Zahlen kann man den Schluss ziehen, dass auf 1 Liter Sole etwa 60 cm^3 Mutterlauge abfallen. Es ist mir indes nicht bekannt, ob dies wirklich zutrifft. Wir hätten dann ungefähr folgende Verteilung bei der Aufarbeitung:

1000 cm^3 Sole mit 215 γ J liefern:

330 g Salz	mit 86 γ J (= 260 γ im kg)
610 cm^3 Kondenswasser	» 0,6 » » (= 1 » » Liter)
60 cm^3 Sole	» 129 » » (= 2150 » » »)
1000	215,6

Die Rechnung ist nur approximativ; das spezifische Gewicht der Sole und Mutterlauge ist nicht berücksichtigt worden. Bei dem Vacuumverfahren nach *Piccard* gelangen ungefähr 40 % des in der Sole vorhandenen Jodes in das Salz. Von einer Verflüchtigung wesentlicher Jodmengen beim Verdampfen der Sole kann nicht gesprochen werden angesichts der minimen Jodmenge, die sich im Kondenswasser findet.

Vergleichen wir nun die Salze von Schweizerhalle und Bex, indem wir bei den erstenen Salzen den Mittelwert der ganzen Siedeperiode wählen, so finden wir ein Verhältnis von 4,4 : 260. Das Salz von Bex ist also bedeutend jodreicher. Es wird aber nicht direkt dem Konsum zugeführt, sondern erst nach dem Vermischen mit 2 Teilen Meersalz der Aigues Mortes von Montpellier, da es wegen seiner feinkörnigen Beschaffenheit in den Haushaltungen nicht beliebt ist. Da dieses Meersalz (siehe Tab. 8) nur 0,4 γ Jod enthält, wird dadurch der Jodgehalt des im Kanton Waadt tatsächlich konsumierten Salzes auf 88 γ im kg heruntergesetzt.

Durch einen täglichen Konsum von 10 g Salz erhält der Waadtländer 0,88 γ Jod. Die schweizerische Kropfkommission schlägt für die Kropfprophylaxe ein Salz mit 5 mg KJ im kg vor. Durch 10 g dieses Salzes werden täglich 38,3 γ Jod aufgenommen, also 43 mal mehr, als durch das waadtländische Salz. Wie wir sehen werden, bewegt sich der Jodgehalt

unserer gewöhnlichen Nahrung in solchen Grenzen, dass der Gehalt des heutigen Bex-Salzes dabei keine ausschlaggebende Rolle spielen kann.

Einen gewissen, aber nicht allzu sichern Anhaltspunkt darüber, ob der Gehalt der Sole von Bex früher ein höherer gewesen sei, gab eine Mutterlauge von dort aus dem Jahre 1914, welche mir von Dr. Eggenberger übergeben wurde. Er hatte sie von der Minenverwaltung erhalten. Die Lauge hatte an der Landesausstellung als Demonstrationsobjekt gedient. Sie war nach dem Siedeverfahren erhalten worden und hätte deshalb, auch wenn sie aus der heutigen Sole gewonnen worden wäre, bedeutend mehr Jod enthalten müssen, als die *Piccard*-Mutterlauge. Man fand 5750 γ im Liter.

Brunner fand 1883 in seiner Sole 18,3 mal weniger Jod als in der Mutterlauge. Wenn wir dieses Verhältnis zu Grunde legen, so berechnet sich der wahrscheinliche Gehalt der Sole von 1914 zu 314 γ. Er wäre also 1,5 mal höher, als in der Sole von 1922. Der Unterschied ist zu gering, um mit Sicherheit auf eine Veränderung in den letzten 8 Jahren zu schliessen. Nun ist es aber trotzdem wahrscheinlich, dass auch der Gehalt der Bex-Sole ein wechselnder ist. Die Möglichkeit ist nicht von der Hand zu weisen, dass die Analyse von *Brunner* aus dem Jahre 1883, über die leider in der Literatur nichts zu finden ist, richtig war. Damals wurde das Salz nach Angaben der Minenverwaltung in ganz andern Schichten gewonnen, als gegenwärtig. *Brunners* Analysen könnten zufällig mit einer Sole aus einer besonders jodreichen Schicht ausgeführt worden sein. Andrersseits könnte die Sole zu gewissen Zeiten auch viel jodärmer sein, als unsere Analyse angibt. Es lässt sich darüber nichts sicheres sagen.

Die Tabelle 8 gibt eine Zusammenstellung unserer Jodbestimmungen von Produkten südfranzösischer Salinen.

Als ich diese Proben erhielt, glaubte ich, die lästige Konzentrationsbestimmungsmethode durch die theoretisch viel einfachere, direkte Extraktion des mit Nitrit und Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Jodes durch Chloroform ersetzen zu können. Die Arbeit *Winklers* (l. c.) der bei Meerwasser ähnlich, aber unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmassregeln vorging, war mir damals noch nicht bekannt. Man prüfte die Methode vorerst an der Mutterlauge von Bex und ging dabei folgendermassen vor:

50 cm³ Mutterlauge wurden nach Zusatz von etwas Nitrit und Schwefelsäure 3 mal mit je 2,5 cm³ über Pottasche destilliertem Chloroform ausgeschüttelt. Die Trennung ging sehr schön vor sich. Man goss das Chloroform in einen kleinen Scheidetrichter, wodurch es von den letzten Tröpfchen Mutterlauge befreit wurde, schüttelte das Chloroform mit ein wenig verdünnter Pottaschelösung zur Aufnahme des Jodes, dampfte die Lösung ein, glühte sie schwach, löste sie wieder in Wasser und titrierte nach *Winkler*. Bei Mutterlaugen kam man in der Regel mit 50 cm³ aus, bei Salzen wurden einige 100 cm³, bei Salzen meist 300 g, zum Liter gelöst, verwendet. Die Bestimmungen wurden kolorimetrisch vorgenommen und bei hohen Gehalten nachher durch die Titration ergänzt.

Da ein Teil des Jodes als Jodat vorhanden sein konnte, wurde nach der Chloroformextraktion eine Reduktion mit Bisulfit vorgenommen, dann abermals mit Nitrit im Ueberschuss versetzt und nochmals wie vorher mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Bisulfit- und die Nitritlösung wurden auf einander eingestellt, damit man sicher war, jeweilen einen kleinen Ueberschuss der gewünschten Lösung zuzusetzen. Auf 100 cm³ Salzlösung nahm man 1 cm³ 1%ige Nitritlösung.

In einzelnen Fällen, wo wenig Jod erwartet wurde, reduzierte man das Jodat zuerst und bestimmte dann das gesamte Jod zusammen. Doppelanalysen stimmten in der Regel gut.

Unsere Mutterlauge von Bex gab nach dieser Methode 2050 γ Jod, einen Wert, der mit dem früher gefundenen gut übereinstimmt. Jodat wurde nicht darin gefunden. Da die Methode bei dieser jodreichen Lauge ein so gutes Resultat ergeben hatte, ging man daran, die südfranzösischen Salze und Laugen so zu analysieren. Nachher zeigte es sich dann leider, dass die Methode bei den allerkleinsten Jodgehalten zu niedrige Werte liefert. Bei höhern Gehalten ist sie schon zu gebrauchen, besonders, wenn man die Salzlösung noch mit Wasser verdünnt.

Jodgehalte südfranzösischer Solen, Mutterlaugen und Salze

und von Meerwasser.

Tab. 8.

	γ J nach dem Extraktionsverfahren		γ J nach dem Konzentrations- verfahren Gesamtjod
	als Jodid	als Jodat	
Mines et Salines de Dax, Dép. Landes.			
Sole	3,1	1,6	—
Mutterlauge	200	33	160
Salz aus Pfanne D (6 Tage in Betrieb)	0,45	0	—
» » » B (47 » » »)	0,6	0	3,1
Feinstes Salz	3,5	—	—
Salies de Béarn.			
Sole	2,0	1,0	4,0
Mutterlauge	110	10	—
Salz ab Pfanne (feucht)	0	0	—
Saline de Briscous.			
Sole	1,2	6,9	18
Meersalze.			
Salz vom atlantischen Ozean	10	5	—
Nicht gewaschenes Salz von 1921, Villeroy bei Cette	0	0	0,3
Gewaschenes Salz von 1922, Villeroy bei Cette .	1,1	—	—
Salz der Aigues Mortes bei Montpellier			
Meerwasser.			
Strandwasser von Biarritz (atlant. Ozean)	19	20	12
Meerwasser vom Etang du Than (Mittelmeer) . . .	9	0	0,3
Mutterlauge vom Salzteich von Villeroy bei Cette	21	0	—

organ. gebun-
dene Jod

Da die Hauptmenge unseres Materials verbraucht war, konnten nur einige wenige Analysen nach dem gewöhnlichen Verfahren wiederholt werden und zwar zum Teil mit recht geringen Mengen. Wir geben beide Analysenreihen in unserer Tabelle.

Diese Produkte sind alle sehr jodarm. Bex dominiert bei weitem. Auffallen mag besonders der äusserst niedrige Judgehalt der Meersalze. Weil es allgemein bekannt ist, dass Jod im Meer vorkommt, wird häufig der ganz falsche Schluss gezogen, auch das Meersalz müsse jodreich sein. Dies ist aber durchaus nicht der Fall; denn erstens ist schon das Meerwasser sehr jodarm, da das anorganische Jod, wo es auftritt, immer sehr schnell von den pflanzlichen und tierischen Organismen aufgenommen wird, sodann bleibt das Jod beim Auskristallisieren des Salzes grösstenteils in der Mutterlauge und schliesslich lässt man das Meersalz Monate lang im Freien liegen, wobei es durch Regen und Tau ausgelaugt werden kann und wo vor allem der Jodverlust, den wir bei den künstlich jodierten Salzen festgestellt haben, eintreten muss. Die zeitliche Abnahme im Judgehalt sehen wir bei den beiden Salzen von Villeroy. Das frische Salz enthält eine Spur Jod, obgleich es gewaschen worden ist, eine Operation, die man in früheren Jahren nicht vornahm; das ein Jahr alte Salz ist jodfrei, obgleich es nicht künstlich gewaschen wurde.

In den Meerwassern von Biarritz und Than wurde noch das organische Jod bestimmt, indem die Salzlösung nach der Extraktion alkalisch gemacht, eingedampft und geäugt wurde. Es liess sich in Uebereinstimmung mit *Gauthier* etwas organisches Jod auffinden.

Dass die Mutterlauge von Villeroy nicht mehr Jod enthält, hängt jedenfalls damit zusammen, dass dieses von Organismen aufgezehrt worden ist. *Eggenberger* bemerkte, als er die Probe entnahm, in dem Salzteich eine intensive Vegetation roter Algen.

Im Anschluss an diese Meerwasseranalysen seien noch einige Zahlen wiedergegeben, die bei einem Meerestang (vermutlich *Fucus*) gefunden wurden, den Dr. *Eggenberger* am Strand von Biarritz aufhob. Ausserdem führen wir den Judgehalt eines in Bern gekauften griechischen Badeschwammes an. Die Judgehalte sind so hoch, das wir sie nicht gut in γ angeben können, ohne uns in die Millionen zu versteigen. Wir wählen deshalb hier das mg als Grössenordnung.

Jodgehalte von Meeresorganismen.

	mg J in 1 kg trockener Substanz
Meerestang, feinste Zweige	960
» dickere Aeste	138
» Haftscheibe	200
Badeschwamm (griechischer)	3870

Bei dem Meerestang sind die assimilierenden Organe, die Blätter, am jodreichsten. Wir werden später sehen, dass dies auch für die Landpflanzen zutrifft.

Auf der erwähnten Reise fand *Eggenberger* in Bordeau ein Kochsalz, welches als Nebenprodukt der Chilesalpeterraffinierung gewonnen und in jener Gegend von der ärmern Bevölkerung konsumiert wird. Dieses Salz gab bereits mit dem Reagens auf jodierte Salze (vergl. Kap. 2) eine Reaktion und zwar von ähnlicher Stärke, wie das im Kanton Appenzell konsumierte jodhaltige Kochsalz (10 mg im kg). *Eggenberger* suchte dann die betreffende Fabrik auf und machte dort und auch in den Spitäler von Bordeau die notwendigen Erhebungen. Die folgende Tabelle enthält die Jodgehalte von Proben dieses Salzes sowie einiger Zwischenprodukte der Salpeterraffinierung. Wir geben die Zahlen wegen der hohen Werte wieder in mg im kg oder Liter an. Die Bestimmungen wurden entweder durch direkte Titration nach *Winkler* oder durch Chloroformextraktion ausgeführt. Hier ist das letztere Verfahren durchaus am Platze. Nach 6 Wochen wurden einige der Bestimmungen durch direkte Titration wiederholt. Wir führen die bei den beiden Konsumsalzen erhaltenen Werte an, weil sie uns über die Haltbarkeit beim Lagern Auskunft geben.

Chilesalpeterraffinierung in Bordeau: Jodgehalte von Salzen, Zwischenprodukten und von Salpeter.

Tab. 10.

	als Jodid	mg J im kg oder Liter	als Jodat
Blaues Salzstück, Salpeter mit 2,6 % NaCl, wohl Rohsalpeter	87	—	—
Hellgrüne Kristalldrusen, Salpeter mit 2,1 % NaCl	138	—	—
Chilisalpeter, in Bern gekauft, mit 3,4 % NaCl	2,6	26,2	—
Salpeterlösung vor der Salzabscheidung . .	465	0	—
» nach » » . .	2330	—	—
Kochsalz aus Chilesalpeter, ungewaschen .	83	—	—
Dasselbe, gewaschen, <i>Konsumsalz</i>	5,75 = 7,5 mg KJ	0	—
Dasselbe nach 6 Wochen	3,2 = 4,2 » »	—	—
Konsumsalz, andere Probe	12,1 = 15,8 » »	—	—
Dasselbe nach 6 Wochen	13,5 = 17,7 » »	—	—

Das Vorkommen von Jod in den Nebenprodukten der Salpeterraffinierung kann uns nicht verwundern, da ja der Rohsalpeter selbst so reich an diesem Element ist. Ist doch das Jod im Jahre 1812 von einem Salpetersieder (*Courtois*) entdeckt worden. Höchst interessant ist es aber, dass das in Bordeau gewonnene und konsumierte Salz einen mindestens so hohen, ja bis $3\frac{1}{2}$ mal höhern Jodgehalt aufweist, als das von der schweizerischen Kropfkommission vorgeschlagene künstlich jodierte Kochsalz. Nach *Eggenbergers* Erhebungen kommen Jodbasedowfälle durch den Genuss dieses Salzes in Bordeau nicht vor. Dies bestärkt ihn in seiner Ueberzeugung, dass Jodmengen von dieser Grössenordnung auch bei uns harmlos sein werden.

Das eine der Salze hat bei der 6-wöchentlichen Lagerung in einem lose verschlossenen Glasgefäß ziemlich viel Jod verloren; bei der andern

Probe wurde nach dieser Zeit etwas mehr Jod gefunden als vorher. Die Doppelanalysen stimmen in allen diesen Fällen gut. Der Fehler mag vielleicht in der Einstellung der Thiosulfatlösung liegen.

Bei der rohen Salpeterlösung wurde auch auf Jodat geprüft, ebenso bei einem der Speisesalze. In beiden Fällen war keines vorhanden. Das ist ein eigentümlicher Befund, da nach der Literatur das Jod des Chilesalpeters als Jodat vorliegen soll. Vielleicht hängt dies mit der Fabrikation zusammen, oder dann mag es auch jodatfreie und dafür jodidreiche Vorkommen von Salpeter geben. Ein in Bern gekaufter Salpeter enthielt, wie erwartet, hauptsächlich Jodat und nur wenig Jodid.

5. Ueber den Jodgehalt von Bromsalzen.

Da mehrfach bei Brommedikation eine Abnahme von Strumen beobachtet worden ist, vermutete Dr. *Eggenberger*, die Wirkung der Bromsalze beruhe auf einem Gehalt an Jod und forderte mich zu einer experimentellen Prüfung dieser Frage auf.

Die Untersuchung wurde nach dem Konzentrationsverfahren durchgeführt, wie bei Kochsalz. Wegen der grössern Löslichkeit der Bromide im Alkohol gegenüber den Chloriden traten zwar etwas grössere Schwierigkeiten auf. Sie liessen sich aber leicht überwinden, da man mit bedeutend geringeren Mengen auskommen konnte.

Die folgende Tabelle enthält unsere Werte. Um eine leichte Vergleichung mit dem künstlich jodierten Kochsalz mit 5 mg KJ pro kg zu ermöglichen, geben wir die Zahlen auch als mg im kg wieder und zwar sowohl als J, wie auch als KJ.

Jodgehalte von Bromiden und Bromat.

Tab. 11.

	als mg J im kg	als mg KJ im kg
Natriumbromid	0,0092	0,012
Natriumbromid	0,16	0,20
Ammoniumbromid, 20 g verarbeitet .	0	0
Kaliumbromid, kleine Kristalle . .	1,54	2,03
Kaliumbromid, grosse Kristalle . .	1,65	2,08
Kaliumbromid	ca. 3	ca. 4
Kaliumbromid ,	8,0	10,4
Kaliumbromat	0,016	0,02

Die Jodgehalte sind meist nicht bedeutend; in einem Fall erreichen sie jedoch den doppelten Wert des jodierten Kochsalzes. Es mögen natürlich noch weit jodreichere Bromsalze vorkommen, so dass die Möglichkeit wohl zugegeben werden muss, dass die gelegentliche Wirkung der Bromsalze auf den Kropf vom Jodgehalt dieser Salze herrührt.

Am sichersten liesse sich diese Frage natürlich beantworten durch Analyse solcher Bromsalze, die tatsächlich Kröpfe zum Schwinden gebracht haben.

6. Jodgehalte von Trink- und Flusswässern.

Diese Untersuchungen sind noch nicht weit gediehen. Sie sollen aber auf breiterer Basis wieder aufgenommen werden. Unser Berner Leitungswasser wurde zu verschiedenen Malen untersucht unter Verarbeitung von 100—250 Liter.

Man brachte in den Laboratoriumsdestillierapparat reine Natronlauge oder Soda oder Pottasche in genügender Menge, so dass nach der Fällung von Calcium und Magnesium immer noch alkalische Reaktion herrschte. Dies wurde als sichere Vorsichtsmassregel gemacht, um jodfreies destilliertes Wasser für unsere Untersuchungen zu gewinnen, da ja nach *Chatin* (l. c.) hartes Wasser beim Kochen sein Jod verlieren soll. Das gesamte Jod musste sich nun im Rückstand befinden. Nachdem die gewünschte Wassermenge destilliert worden war, wurde unterbrochen und der Rückstand im Destillationsapparat verarbeitet.

Man liess auch von auswärts Trinkwasser kommen und zwar von La Chaux-de-Fonds und von Signau je 100 Liter und führte damit je zwei Doppelbestimmungen aus. Die Gegend von La Chaux-de-Fonds wurde uns von Herrn Prof. *de Quervain* als sehr kropfarm, das Amt Signau als stark mit Kropf behaftet angegeben. Da war es von Interesse, den Jodgehalt der Trinkwässer aus diesen Gegenden kennen zu lernen. Das Wasser von La Chaux-de-Fonds verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Polizeiinspektors *P. Huguenin*, dasjenige von Signau wurde mir durch Herrn Handelsgärtner *G. Schmid* geliefert. Die Tabelle 11 gibt unsere Resultate wieder.

Jodgehalte von Trinkwässern.

Tab. 12.

	γ J im Liter
1. Bern, vom Juni 1922	0,03
2. » » 5. August bis 3. September	0,021
3. » » 3. September bis 24. September	0,077
4. » » 24. September bis 3. November	0,36
5. » » 3. November 1922 bis Januar 1923	0,29
6. La Chaux-de-Fonds, vom 4. August 1922	1,40
7. Signau, vom 4. August 1922	0,067

Die Analysen des Berner-Wassers zeigen uns, dass der Jodgehalt starken Schwankungen unterworfen ist. Im Winter ist er bedeutend höher als im Sommer.

Die Zunahme des Jodgehaltes im Winterwasser dürfte daher röhren, dass in dieser Jahreszeit die Vegetation ruht und nicht, wie im Sommer, dem in die Erde eindringenden Regenwässer sein Jod entziehen kann. So gelangt mehr Jod in das Grundwasser und damit in das Trinkwasser. Natürlich mögen auch die heftigen Regengüsse des vergangenen Herbstes und Winters ein besonders rasches Eindringen des Wassers bewirkt haben, wodurch auch wieder einer Organisierung des Jodes entgegen-

gewirkt wurde. Andererseits ist zu beachten, dass, wie im nächsten Kapitel gezeigt werden soll, anhaltende Regengüsse weniger Jod mit sich führen, als vereinzelte, spärlichere.

Durch systematische, vergleichende Joduntersuchungen von Regen- und Trinkwässern während mindestens eines Jahres könnte man vermutlich feststellen, wie lange Zeit ein bestimmtes Quellwasser braucht, um seinen Weg vom Eindringen in die Erde im Einzugsgebiet bis zum Hervorquellen an der Austrittsstelle zurückzulegen.

Das Signauerwasser zeigt einen ähnlich niedrigen Jodgehalt, wie dasjenige von Bern; das Wasser von La Chaux-de-Fonds hingegen ist ganz bedeutend jodreicher. Ob der Jodgehalt auch hier im Winter zunimmt und wie stark, müsste erst noch festgestellt werden. Wenn es der Fall ist, könnte ein solches Wasser vielleicht schon einen geringern Jodgehalt der winterlichen Nahrung bis zu einem gewissen Grade ausgleichen.

Wir haben bei zwei der Wasserproben auch eine Trennung in anorganisch und organisch gebundenes Jod vorgenommen. Man fand folgende Werte:

Trennung in anorganisch und organisch gebundenes Jod bei zwei Berner Leitungswässern.
Tab. 13.

	Wasser vom 24. Sept. bis 3. Nov.		Wasser vom 3. Sept. bis Januar	
	γ J i. L.	%	γ J i. L.	%
In Alkohol unlöslich, organisch	0,073	20	0,032	11
Mit H_2SO_4 freigemacht, anorganisch	0,180	50	0,041	14
Mit HNO_3 freigemacht, anorganisch	0,037	11	0	0
Rest, organisch	0,068	19	0,216	75
Summe	0,358		0,289	
anorganisch gebunden	0,217	61	0,041	14
organisch gebunden	0,141	39	0,248	86

Das Verhältnis der einzelnen Fraktionen, ja auch des anorganischen zum organischen Jod ist bei den beiden Proben ein ganz verschiedenes.

Ausser den genannten Trinkwässern wurden noch zwei Proben von Saillon im Kanton Wallis auf Jod geprüft.

*Chatin*³¹⁾ untersuchte bereits vor 70 Jahren dieses Wasser und zog aus seinen Resultaten wichtige Schlussfolgerungen in Bezug auf die Jodmangeltheorie. Er verglich das bis kurz vorher kropffreie Dorf Saillon mit dem gleich situierten, benachbarten Fully, dessen Bewohner stark unter Kropf litten. In der Nähe von Saillon fliessst ein Wildbach, die Salenze, herab. Einige Meter über dem Bach befindet sich eine 28° warme, schwach eisenhaltige Mineralquelle, deren Wasser in die Salenze

³³⁾ Compt. rend. 1853, 36, 652.

fliest. Sie enthält nach *Chatin* mindestens 60 mal mehr Jod, als ein normales Wasser von Paris (also vielleicht 600 γ im Liter). Früher wurde das Wasser für die Wasserversorgung von Saillon unterhalb dem Einfluss der heissen Quelle in die Salenze dem Bach entnommen. Damals war das Dorf kropffrei. Die Salenze enthält nach dem Einfluss der Quelle mehr Jod, als ein normales Trinkwasser von Paris, während sie weiter oben jodfrei ist. Später wurde dann der Ort der Wasserentnahme nach oben verlegt und bald darauf trat der Kropf auch in Saillon auf.

Herrn Dr. *Eggenberger* verdanke ich folgende beiden Wasserproben, welche er an Ort und Stelle selbst erhab:

1. Frühere Quellfassung von Saillon bis ca. 1850, Source Colluires, nach *Chatin* $\frac{1}{3}$ mg Jod im Liter.

2. Thermalquelle von Saillon-les Bains, früher bekannt als Eisen- und jodhaltig.

Von jeder Probe stand 1 Liter zur Verfügung. Man führte je 2 Doppelbestimmungen mit $\frac{1}{2}$ Liter durch. In der ersten Probe war Jod nicht mit Sicherheit nachzuweisen, in der zweiten fand man 2,5 γ Jod im Liter, also eine minime Menge gegenüber der von *Chatin* gefundenen.

Dies Resultat deutet darauf hin, dass sich das Mineralwasser von Saillon seit 70 Jahren stark verändert hat. Oder sollten die Verhältnisse hier ähnlich liegen, wie bei der Mineralquelle des nur 3 km von Saillon entfernten, auf der gegenüberliegenden Seite der Rhone gelegenen Saxon? Sollte auch die Quelle von Saillon im Jodgehalt stark schwanken? *Chatin* hätte dann vielleicht gerade Wasser einer jodreichen, ich solches einer jodarmen Periode untersucht.

Von Flusswässern wurden bisher erst einige Proben Aarewasser und ein Emmewasser analysiert. Die Tabelle 13 gibt die betreffenden Zahlen wieder.

Jodgehalte von Flusswässern.

Tab. 14.	γ J im Liter
16. Dezember, Emme oberhalb Burgdorf	0,38
16. Dezember, Aare oberhalb Bern, gegenüber dem Dählhölzli .	0,50
4. Januar, Aare » » » » .	1,32
13. Januar, Aare » » » » .	0,57
13. Januar, Aare unterhalb Bern, unterhalb dem Felsenauwehr	0,72

Der Jodgehalt der Flusswässer ist im allgemeinen höher, als derjenige der Trinkwässer, was damit zusammenhängt, dass letztere, wie erwähnt, beim Eindringen in die Erde einen Teil ihres Jodes an die Vegetation abgeben.

Am selben Tage entnommene Proben von Aare- und Emmewasser zeigen, dass das Aarewasser einen etwas höhern Jodgehalt aufweist.

In den 19 Tagen zwischen der ersten und zweiten Probeentnahme des Aarewassers waren in Bern 107,7 mm Regen gefallen; die Aare war um 40—50 cm gestiegen. Der Jodgehalt des Wassers ist von 0,50 auf

1,32 γ im Liter hinaufgegangen. Das zeigt uns, wie vorsichtig wir bei der Bewertung einzelner Wasseranalysen sein müssen, welch enormen Einfluss die Witterungsverhältnisse da ausüben.

Die beiden letzten Bestimmungen, Aarewasser oberhalb und unterhalb von Bern, sollten uns zeigen, ob die Abgabe von Jod durch die Abwässer der Stadt chemisch nachweisbar sei. Dies ist wirklich der Fall. Die Zunahme des Jodes macht ungefähr 25% aus. Es wäre natürlich nicht möglich, an Hand dieser Zahlen zu berechnen, welche Jodmenge durch die Stadt abgegeben wird, da die Abgabe durch die Fäkalien, Küchenabwässer etc. täglichen, periodischen Schwankungen unterworfen ist. Auch wäre es nicht möglich, genaue Durchschnittsproben unterhalb der Stadt zu fassen.

Auch bei einigen dieser Flusswässer wurde eine Trennung in Fraktionen vorgenommen. Man fand folgendes:

Tab. 15.

Trennung in anorganisch und organisch gebundenes Jod bei Flusswässern.

	Emme, 16. Dezember		Aare, 16. Dezember		Aare, 4. Januar	
	γ J i. L.	%	γ J i. L.	%	γ J i. L.	%
In Alkohol unlöslich, organisch . . .	0,09	24	0,11	22	0,41	31
Mit H_2SO_4 freigemacht, anorganisch	0,07	18	0,12	24	0,24	18
Mit HNO_3 freigemacht, anorganisch .	0,08	21	0,09	18	0,23	18
Rest, organisch	0,14	37	0,18	36	0,44	33
Summe	0,38		0,50		1,32	
anorganisch gebunden	0,15	39	0,21	44	0,47	36
organisch gebunden	0,23	61	0,29	56	0,85	64

Das Verhältnis zwischen dem anorganisch und dem organisch gebundenen Jod ist hier viel gleichmässiger, als bei den Trinkwässern.

7. Untersuchungen über den Jodgehalt der Luft.

Es wurden vorläufig erst zwei eigentliche Jodbestimmungen in Luft ausgeführt und zwar im Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes. Man ging dabei folgendermassen vor.

Jodbestimmung in der Luft des schweizerischen Gesundheitsamtes.

Als Absorptionsgefässe dienten zwei hintereinander geschaltete 1 Liter-Flaschen mit seitlichem Tubus, die mit je 400 cm^3 0,5%iger Potaschelösung beschickt waren. Die Luft wurde mit einer Wasserstrahlpumpe durch die Flüssigkeit gesaugt. Sie trat durch eine Glasröhre von 11 mm innern Durchmesser ein, die in den Hals der umgekehrten Flasche mündete, trat durch den Tubus wieder aus und wurde in gleicher Weise durch die zweite Flasche geleitet. Um eine gute Absorption zu gewähr-

leisten, wurde das Einleitungsrohr mit 3 glockenartig übereinander gebundenen, verschieden weiten, grobmaschigen Baumwolltüchern versehen, durch welche die Luft in feinste Bläschen zerteilt und auf diese Weise gut mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung gebracht wurde. Diese Anordnung erlaubte ein rasches Durchleiten der Luft. In einer Minute gingen 5,54 Liter Luft durch den Apparat. Man mass die Durchflussgeschwindigkeit, indem man einen 50 Liter fassenden Gasometer mit der durchgesaugten Luft füllte und die Zeit bis zu seiner Füllung notierte.

Während 14 Stunden, am 4.—5. Januar, wurden so $4,67 \text{ m}^3$ Luft durch die Apparatur gesaugt. Man konnte weder im 1. noch im 2. Absorptionsgefäß die geringste Spur Jod nachweisen. Die Luftmenge hatte somit nicht genügt.

Man wiederholte den Versuch nun am 9.—10. Januar, indem man die Luft bedeutend schneller durchströmen liess. In der Minute gingen jetzt 8,25 Liter durch. Nach $24\frac{1}{2}$ Stunden wurde unterbrochen. Es waren $12,2 \text{ m}^3$ Luft verarbeitet worden. Diesmal konnte man in dem 1. Absorptionsgefäß $0,5 \gamma$ Jod nachweisen, in dem 2. Gefäß fand man keine Spur.

Somit waren in 1 m^3 Luft $0,04 \gamma$ Jod vorhanden.

Man verbrannte nun noch die im Absorptionsapparat verwendeten Tücher und konnte in denen des 1. Gefäßes eine Andeutung einer Reaktion konstatieren, die höchstens $0,2 \gamma$ Jod entsprach. Wir unterlassen es, diese geringe Menge zu den $0,5 \gamma$ zu addieren, weil die Reaktion an der äussersten Grenze der Wahrnehmbarkeit liegt, also nicht durchaus sicher ist und weil diese Spur Jod zum Teil vom ersten Versuch stammen kann.

Unsere Apparatur hatte sich also bewährt. Da im 2. Gefäß kein Jod gefunden wurde, dürften wir annehmen, dass wir trotz des sehr schnellen Durchleitens alles Jod der Luft im 1. Apparat absorbiert haben.

Es ist in Aussicht genommen, auch im Freien, in verschiedener Höhenlage Luftanalysen vorzunehmen. Dazu muss aber eine geeignete Apparatur erst noch geschaffen werden.

Der in unserer Berner Laboratoriumsluft gefundene Jodgehalt ist ungefähr 12 mal kleiner als die von *Chatin* in Paris gefundene Menge (2γ in 4 m^3).

Nach *Chatin* soll das in der Luft vorhandene Jod einerseits grossen Süßwasserflächen, wohl auch dem Meer entströmen, andrererseits soll es verwesenden pflanzlichen und tierischen Stoffen seinen Ursprung verdanken.

Prüfen wir vorerst *Chatins* Angabe, dass Regenwasser beim Stehenlassen einen Teil seines Jodes an die Luft abgebe.

Untersuchungen über die Abnahme des Jodgehaltes von Regen- und Schneewasser beim Lagern.

Am 18. und 19. Februar war ein starker Regenfall erfolgt, zusammen 26 mm. Man sammelte das Wasser in Zinkblechkästen, einerseits auf dem Balkon unserer in einem Aussenquartier der Stadt (Mattenhof) gelegenen Wohnung, 4,6 m über der Erde, andererseits auf der Terrasse des Gesundheitsamtes, 7,2 m hoch über dem Boden. Wie im nächsten Kapitel gezeigt werden soll, ist das im Gesundheitsamt gefallene Regenwasser wegen der Nähe der Bahn fast stets jodreicher, als das von meiner Wohnung.

Je $3\frac{1}{4}$ Liter Regenwasser wurden in nahezu gefüllten, offenen Flaschen hingestellt und zwar die eine Probe ohne Zusatz, die andere nach dem Versetzen mit einigen Tropfen Pottaschelösung, um das Jod zu fixieren. Die Probe vom Gesundheitsamt wurde am Tageslicht, diejenige von meiner Wohnung im Finstern hingestellt.

Ein weiterer Versuch wurde mit Schnee vom letzten stärkern Schneefall des Winters (Nacht vom 24./25. Februar) ausgeführt. Der Schnee wurde von dem Balkon meiner Wohnung genommen. Da der Boden fest gefroren war, konnte der Schnee mit einem Karton sehr sauber abgehoben werden. Die Lagerung wurde wie oben angegeben vorgenommen und zwar im Finstern. Am 24. März, also nach 33 bzw. 27 Tagen wurde die Untersuchung ausgeführt. Der geringe Bodensatz wurde mitverarbeitet.

Tab. 16. Jodabnahme beim Stehenlassen von Wasser.

	Aufbewahrung	γ J pro Liter	Verlust	
			γ	%
Regen vom 18.-19. Febr., Ges.-Amt, mit K_2CO_3	hell	2,95	—	—
» » » » ohne »	»	2,05	0,9	31
» » » » Wohnung, mit »	dunkel	1,4	—	—
» » » » ohne »	»	0	1,4	100
Schnee vom 24.-25. Febr.	» mit »	3,1	—	—
» » » » ohne »	»	1,75	1,35	43

Ein Jodverlust ist also eingetreten und zwar macht er 31—100% des vorhandenen aus.

In welcher Form entweicht nun das Jod aus dem Wasser? Wir kennen nur zwei flüchtige Formen, an die man denken könnte; Jodwasserstoffsäure und freies Jod. Die Jodwasserstoffsäure ist aber eine so starke Säure, dass sie in dem annähernd neutralen Wasser nicht in freier Form vorhanden sein kann, sondern nur als Jodid. Sodann ist Jodwasserstoffgas so leicht löslich in Wasser, dass auch aus diesem Grunde ein Entweichen ausgeschlossen erscheint.

Das Jod kann also nur in elementarer Form entweichen. Ist das Jod nun schon als solches im Wasser gelöst oder wird es erst nachträglich aus Jodid in Freiheit gesetzt? Um die letztere Möglichkeit zu prüfen, wurde folgender Versuch vorgenommen:

Etwas Kaliumjodid, Stärkelösung und Kaliumnitrit werden in Wasser gelöst und auf zwei Reagensgläser verteilt. In das eine Gläschen leitet man unter kräftigem Umschütteln Kohlendioxyd ein. Bereits nach ungefähr 1 Minute tritt eine deutliche Violettfärbung ein, während die Lösung im andern Gläschen farblos geblieben ist. Somit wird durch das Kohlendioxyd salpetrige Säure in Freiheit gesetzt, welche aus dem Jodid Jod abspaltet.

Dadurch erklärt sich auch die Beobachtung *Chatins*, dass speziell harte Wässer ihr Jod leicht verlieren. Diese Wässer erleiden beim Stehen einen Zerfall ihrer Erdalkalibicarbonate in normales Carbonat und in Kohlensäure. Letztere setzt nun aus stets vorhandenem Nitrit salpetrige Säure in Freiheit, wodurch die Bedingung zur Jodabspaltung gegeben ist.

Diese Ueberlegung lässt es als möglich erscheinen, dass das Jod in den Trinkwässern im allgemeinen ursprünglich als Jodid vorhanden ist; daneben kann aber auch freies Jod vorkommen.

Die Löslichkeit des Jodes in Wasser wird zu 1:3600 angegeben. Danach würde 1 Liter Wasser 280 γ Jod zu lösen vermögen. Dies gilt aber nur für den Fall, dass Jod im Ueberschuss vorhanden ist. Bei seiner grossen Dampfspannung entweicht das Jod aus dem Wasser mit der Zeit vollständig.

Untersuchungen über das Entweichen von Jod aus der Erde.

Wenn Jod aus dem Boden entweicht, so ist anzunehmen, dass die Luft direkt über dem Boden jodreicher ist, als in höhern Luftsichten, da sich bei der bedeutenden Dampfdichte des Jodes — Joddampf ist 8,65 mal schwerer als Luft — die Mischung nur allmählig vollziehen kann.

Somit könnte auch Regenwasser, welches direkt über dem Boden gesammelt wird, mehr Jod enthalten, als solches aus etwas höherer Lage. Um dies nachzuprüfen, wurden in Zinkblechkästen entsprechende Proben von Regenwasser gesammelt und zwar einerseits auf einer Wiese in einem Garten, andrererseits auf dem 4,6 m höher gelegenen Balkon. Zwei Versuche wurden vorgenommen, beide, nachdem das Wetter einige Tage schön gewesen war und dann ein feiner Regen eingesetzt hatte. Um die Wirkung des Staubes auszuschalten, stellte man die Kästen erst hin, als der Boden vollständig nass war. Der erste Versuch dauerte 24 Stunden, der zweite über Nacht.

	Wassermenge auf 1 m ²	γ Jod im Liter
		am Boden 4,6 m über dem Boden
1. 21./22. März	3,28 Liter	9,2 2,4
2. 28./29. März	0,54 »	5,2 1,2

Dadurch wird bestätigt, dass Jod aus dem Boden entweicht. Man hielt es aber doch für notwendig, diese wichtige Feststellung noch auf direktem Wege nachzuprüfen und ging dabei folgendermassen vor:

In einer Gärtnerei wurden einige grössere Glasschalen in Mistbeetkästen umgekehrt auf den Boden gebracht, nachdem man darunter Petrischalen mit Pottaschelösung gestellt hatte. Das Jod, welches dem Boden entwich, musste von der Pottaschelösung aufgenommen und konnte darin nachgewiesen werden. Man verwendete einen ungedüngten Mistbeetkasten (letzte Düngung vor einem Jahr) und einen im Januar, d. h. vor 1—2 Monaten mit frischem Pferdemist gedüngten. Kunstdünger war in beiden Kästen nie verwendet worden.

In jeden Kasten wurden zwei Schalen von zusammen 0,13 m² Bodenfläche gebracht. Die Petrischalen hatten einen Durchmesser von 9,5 cm. Ringsum wurden die Schalen mit etwas Erde abgedichtet. Der Versuch ging vom 27. Februar bis zum 22. März, also während 23 Tagen; dann wurde die Pottasche auf Jod untersucht. In dem gedüngten Kasten war die Pottasche vollständig in schöne, treppenförmige Kristalle von Kalumbicarbonat übergegangen. Das zeigte, wie der Mist gearbeitet hatte. Im ungedüngten Kasten war die Pottasche flüssig geblieben. In beide Proben waren kleine, nur mit der Lupe wahrnehmbare Larven irgend eines Insektes geraten. Man filtrierte daher und untersuchte den wasserunlöslichen Rückstand für sich. Er erwies sich in beiden Fällen als jodfrei. In dem Filtrat fand man:

Im ungedüngten Kasten	3,5 γ J pro m ²
Im gedüngten Kasten	5,0 » » » »

Das Ausströmen von Jod aus dem Boden ist somit auch direkt nachgewiesen worden und zwar ist aus der gedüngten Erde mehr Jod entwichen, als aus der ungedüngten, wie auch erwartet worden war. Das zeigt, dass das entweichende Jod mindestens teilweise aus den sich zersetzenden organischen Substanzen stammt, wie bereits *Chatin* vorausgesehen hatte.

Man wiederholte den Versuch und liess ihn vom 22. März bis zum 16. April gehen, also 22 Tage. Bei der warmen Frühlingstemperatur musste die Zersetzung der Düngstoffe intensiver vor sich gehen, als bei dem ersten, mehr im Winter durchgeföhrten Versuch. Dass dies der Fall war, zeigte sich auch darin, dass diesmal ebenfalls im ungedüngten Kasten einige Kalumbicarbonatkristalle zu sehen waren. Man erwartete also auch mehr Jod zu finden. Dies war aber nicht der Fall. Es konnten nur nachgewiesen werden:

Im ungedüngten Kasten	1,0 γ J pro m ² Bodenfläche
Im gedüngten Kasten .	1,6 » » » » »

In beiden Kästen waren diesmal unter den Glasschalen Unkrautstauden gewachsen, Gras, Klee, Sauerklee u. a. m. Im gedüngten Kasten waren

Gräser bis zu 22 cm Länge, andere Pflänzchen bis zu 14 cm Länge zu finden, im ganzen 16 Exemplare von zusammen 16 g Gewicht auf 0,13 m² Bodenfläche. Im ungedüngten Kasten waren 30 Pflanzen von einer Länge bis zu 11 cm im Gesamtgewicht von 18 g vorhanden.

Diese Pflanzen müssen das entweichende Jod zum Teil aufgenommen haben. Damit war es wahrscheinlich gemacht, dass die Pflanzen nicht nur durch die Wurzeln, sondern auch durch die Blätter Jod aufnehmen. Dies musste aber noch direkt bewiesen werden. Wenn es wirklich der Fall ist, so müssen die Blätter desselben Baumes in der Nähe des Bodens mehr Jod enthalten, als in der Höhe. Folgende Versuche sollten dies beweisen.

Da die Versuche im Frühling (April) vorgenommen wurden, eignete sich frisches, eben erst gewachseses Laub nicht gut zu der Prüfung, da es doch eine gewisse Zeit dauern muss, bis sich wahrnehmbare Unterschiede herausgebildet haben. Es war vorzuziehen, eine immergrüne Pflanze zu untersuchen. Man bestimmte den Judgehalt des Laubes von *Thuja occidentalis* in 0,3 und in 2, bzw. 5 m Höhe über dem Boden an zwei verschiedenen Standorten. Das Material wurde einerseits einem an der Nordseite einer Häuserreihe, zwischen der Strasse und einem festgetretenen Vorgärtchen gelegenen Thujahag von 2 m Höhe entnommen. Auf der andern Seite der Strasse liegen Gemüsegärten, welche etwas Jod an die Luft abgeben können. Die andere Probe stammt von einem ca. 10—12 m hohen, in einem Garten auf einer Wiese stehenden *Thuja*. In der Nähe sind einige Gemüsebeete. Die Proben unten und oben wurden beide auf der gleichen Seite des Baumes (Ostseite) genommen. Die Blätter wurden von Hand von den Zweigen abgestreift und vor der Verbrennung gründlich mit Wasser gewaschen, um allen ansitzenden Staub zu entfernen. Man fand folgende Werte:

Versuche über die Assimilation von Jod durch die Blätter.

Tab. 17.

	Höhe über dem Boden m	γ J pro kg
2 m hoher Thujahag .	0,3	130
» » » » .	2	66
10—12 m hoher Thuja	0,3	280
» » » »	5	111

In beiden Fällen nimmt der Judgehalt nach oben stark ab. Damit ist auf eine dritte Art bewiesen, dass Jod aus der Erde aufsteigt und dass es sich unmittelbar über dem Boden anreichert. Ferner ist bewiesen, dass die Blätter Jod direkt aus der Luft aufnehmen.

Ueber den Jodverlust der Pflanzen beim Verwesen wurde folgender Versuch gemacht: Blätter von Topinambourstauden (*Helianthus tuberosus*) wurden einerseits in vollem Wachstum am 13. September, anderseits nach dem Absterben der Pflanze am 4. Dezember und am 3. März untersucht. Man fand folgende Gehalte in den trockenen Blättern:

	γ J im kg ⁻¹
13. September	125
4. Dezember	715
3. März	445

Die Blätter mögen nach dem 13. September noch weiter Jod aufgenommen haben, denn sie blieben noch lange, bis in den November hinein, grün. Die Hauptzunahme in der Zeit vom 13. September bis 4. Dezember kommt aber wohl daher, dass beim Absterben der Saft der Pflanzen zurückgezogen worden ist und dass die Blätter dadurch den grössten Teil ihrer Substanz verloren haben. Das Jod ist dabei nicht zurückgezogen worden. Bis zum 3. März hat dann das Jod in den toten, vollständig mit Pilzvegetation bedeckten Blättern nahezu um die Hälfte abgenommen. Bei der Verwesung wird somit das Jod offenbar mineralisiert. Unser Versuch gibt nicht Aufschluss darüber, ob es etwa als Jodid aus den Blättern ausgewaschen und so dem Boden zugeführt worden ist, oder ob es sich in elementarer Form verflüchtigt hat. Im Zusammenhang mit der Beobachtung, dass Jod aus gedüngtem Boden in gröserer Menge entweicht, als aus ungedüngtem, dürfen wir letzteres als sehr wahrscheinlich annehmen,

Berechnung des Jodgehaltes der Luft in verschiedenen Höhen.

Nach *Chatin* soll der Jodgehalt der Atmosphäre beim Aufsteigen in höhere Regionen immer mehr abnehmen. Diese Abnahme muss stattfinden, da sich die Gase der Atmosphäre je nach ihrem spezifischen Gewicht verschieden verteilen.

Nach der barometrischen Höhenformel

$$\ln \left(\frac{p_0}{p} \right) = \frac{h}{H (1 + a^t)}$$

lässt sich der Partialdruck p in verschiedenen Höhen aus der Dampfdichte berechnen, wobei

p_0 = Partialdruck bei 0° und 760 mm Druck ($p_0 = 760 \cdot \text{Vol.} \%$),

h = Meereshöhe in Metern,

H = Höhe der homogenen Atmosphäre, d. h. die Höhe einer Säule des betreffenden Gases bei normalem Druck und normaler Temperatur in Metern ausgedrückt, die dem Druck von 760 mm Quecksilber entspricht.

Die Höhe der homogenen Atmosphäre lässt sich berechnen nach der Formel

$$H = 100 \cdot s \cdot b \frac{22,3}{\text{Mol. Gew.}}, \text{ wobei } s = \text{spez. Gewicht von Hg}$$

$b = \text{Barometerstand in cm, } = 76.$

Da wir die Temperatur in unserer Rechnung nicht berücksichtigen, fällt der Ausdruck $(1 + a^t)$ weg. Wenn wir den log. naturalis in log. *Brigg* umrechnen und nach $\lg p$ auflösen, erhalten wir

$$\lg p = \lg p_0 - \frac{h}{H} \cdot 0,43429.$$

Durch Division des Partialdruckes durch den Barometerstand ergibt sich das Verhältnis des Volumens des Joddampfes zum Volumen der Luft oder $100 \frac{p}{b} = \text{Vol.} \%$ des Joddampfes in der betreffenden Höhe.

Wir haben den Judgehalt in verschiedenen Höhen berechnet und in folgender Tabelle zusammengestellt:

Berechnung des Gehaltes der Luft an Joddampf in Vol. %.

Wir setzen den Judgehalt am Meer = 100: dann finden wir:

Tab. 18.

Meereshöhe	Jodgehalt in % des Gehaltes bei Meereshöhe
0	100
50	94,8
100	90,3
250	78,1
500	61,1
1000	37,5
1500	22,9
2000	14,0
2500	8,6
3000	5,3
3500	3,2
4000	2,0
4500	1,2
5000	0,7

Bei Ueberwindung von je 1000 m Höhendifferenz verliert die Luft 62,5% ihres Jodes, wobei es gleichgültig ist, ob wir die Meereshöhe oder einen höher gelegenen Punkt als Basis wählen. Beim Steigen um 707 m lassen wir die Hälfte des Jodes unter uns.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. P. Gruner meinen besten Dank auszusprechen für seine wertvolle Anleitung zu diesen Berechnungen.

Wie wir sehen, ist die theoretische Abnahme eine recht bedeutende. Bei ruhiger Atmosphäre würde sich das berechnete Verhältnis einstellen. In Wirklichkeit wird es aber immer wieder durch die Winde und die aufsteigenden Luftströmungen gestört. Dadurch ist die Abnahme nach oben im allgemeinen tatsächlich eine geringere.

Wir haben gesehen, dass von Chatin in Paris 0,5 γ Jod in 1 m³ Luft gefunden worden ist und dass ich in Bern 0,04 γ also nur 8% von dieser Menge, feststellen konnte. Nach unserer Berechnung hätte man in Bern (544 m über Meer) 58% finden sollen. Obschon es ja gewagt ist, aus zwei zeitlich so verschiedenen und methodisch verschieden durchgeführten Analysen einen Schluss zu ziehen, sehen wir doch, dass hier offenbar noch andere Einflüsse als die blosse Höhenlage in Betracht fallen müssen.

Wie bereits erwähnt, hat *Gauthier* nachgewiesen, dass Jod auch in fester, unlöslicher Form in der Substanz von Algen, Sporen, Bakterien in der Luft vorkommt und zwar hauptsächlich in der Luft über dem Meer. Durch Verstäuben der Wellenkämme gelangt Plankton in die Luft und kann nun mit dem Wind weiter geführt werden. In der Luft über dem Kanal fand *Gauthier* 16,7 γ organisiertes Jod, in der Luft von Paris, 150 km vom Meer entfernt, nur noch 1,35 γ, also 12,4 mal weniger. Anorganisches Jod fand er überhaupt nicht, da er zu wenig Luft verarbeitete. Wenn die Abnahme mit der Entfernung vom Meer in gleicher Weise fortduern würde, so müssten wir in Bern, in der nahezu 4-fachen Distanz, nur noch 0,0008 γ Jod in der Luft haben. Die von uns gefundene Menge, 0,04 γ, ist bedeutend grösser, weil eben das Meer nicht die einzige Quelle für das Jod der Luft ist und weil bei uns das anorganische Jod gegenüber dem organischen und organisierten vorzuherrschen pflegt, wie bei den Untersuchungen von Regenwasser gezeigt werden soll.

Diese Untersuchungen zeigen ferner, dass der Jodgehalt der Luft ein sehr wechselnder ist und ausser von der Windrichtung besonders auch von der Regenhäufigkeit abhängt.

Chatin legte dem Jodgehalt der Luft eine grosse Bedeutung bei in bezug auf die Verhütung des Kropfes. Er stellte fest, dass von dem durch die Atemluft aufgenommenen Jod nur $\frac{1}{5}$ wieder ausgeatmet wird. Er nahm an, $\frac{4}{5}$ würden resorbiert. Nun muss aber auch das von ihm gefundene Jod zum grössten Teil in organisierter Form dagewesen sein. Es wird offenbar durch die Nasenschleimhäute abgefangen und bei nächster Gelegenheit durch den Nasenschleim wieder entfernt, spielt somit für den menschlichen Organismus durchaus keine Rolle.

Nach unserer Ansicht ist das anorganische Jod im allgemeinen sowohl in kropffreien, als auch in Kropfgegenden in so ausserordentlich kleinen Mengen in der Luft vorhanden, dass es für die Verhütung des Kropfes ganz ohne Bedeutung ist. Durch die Nahrung nehmen wir ungleich viel mehr Jod ein. Bei den weidenden, überhaupt bei den freilebenden Tieren könnte aber doch das aus der Erde aufsteigende Jod eine Wirkung ausüben, da es sich ja direkt über dem Boden ziemlich anreichern kann. Vielleicht könnte es auch bei Nomaden und bei wilden Völkern, die auf dem Erdboden schlafen und etwa auch gelegentlich bei Landarbeitern in unsren Gegenden, welche ihre Mittagspause auf der Erde liegend zubringen, eine wohltätige Wirkung entfalten.

In wie weit und an welchen Orten wirklich das aus der Erde aufsteigende Jod bei der Atmung von deutlichem Einfluss sein kann, müssen weitere Untersuchungen, besonders Luftanalysen, lehren.

Dass das Jod der Luft auf den Gehalt der Vegetation an diesem Element eine deutliche Wirkung entfalten muss, einerseits durch die Gelegenheit zur Assimilation aus der Luft direkt, andererseits, indem es durch den Regen ausgewaschen und so wieder der Erde zugeführt wird,

dürfte klar sein. Beim Judgehalt der Niederschläge kommt die Meereshöhe wieder in Betracht. Wenn der Regen aus einer bestimmten Wolkenhöhe niederfällt, so durchdringt er eine bedeutend grössere Luftschicht, um beispielsweise die Meereshöhe zu erreichen, als wenn er in den Bergen niedergeht. Er kann daher nicht nur aus einer grösseren Luftschicht Jod aufnehmen, sondern auch aus den unteren jodreicherem Teilen der Atmosphäre. So würde nach unserer theoretischen Berechnung ein Regen, der in 5000 m Höhe entsteht, und der das gesamte Jod der durchflossenen Luft auswaschen würde, wenn er auf 2000 m angelangt wäre, schätzungsweise erst 12,5% von der Jodmenge enthalten, welche er bis zum Meeresspiegel aufnehmen könnte; in Paris müsste er 1,7 mal mehr Jod enthalten als in Bern (544 m), in Bern 2,34 mal mehr als in Adelboden (1350 m), immer unter der Voraussetzung einer normalen Verteilung des Joddampfes in der Luft.

8. Untersuchungen über den Judgehalt der Niederschläge.

Die ersten Schneefälle des Winters erfolgten in unsren Gegenden nach 8-tägigem schönem Wetter in 3 aufeinanderfolgenden Nächten vom 26.—29. November. Sie gaben Anlass zu einer vergleichenden Untersuchung an verschiedenen Orten und in verschiedener Höhenlage. Man unternahm zu diesem Zweck auch die Besteigung des 1950 m hohen, über dem Beatenberg gelegenen Niederhorns.

In der Zeit vor und während der Schneefälle herrschten nach gütiger Mitteilung von Herrn Dr. Maurer, Direktor der schweiz. meteorologischen Zentralanstalt, Westwinde vor. Die Winde dürften ihren Judgehalt über dem atlantischen Ozean und seinen Küstenländern aufgenommen haben. Da auch das Jungfraujoch Schneefall meldete, müssen die Schneewolken mindestens 4000 m hoch gestanden haben. Vor diesen Schneefällen waren die Berge bis zu ca. 2500 m schneefrei.

Bei der Probeentnahme wurden entweder Gefässer zum Sammeln hingestellt oder es wurde ein Stück des Bodens ausgemessen und der Schnee bis auf den Grund ausgehoben. Einzig bei der Probe vom Gipfel des Niederhorns konnte die Schneeschicht nicht in ihrer ganzen Dicke entnommen werden. Der Schnee war hier sehr verweht; teilweise ragten Grashalme hervor; daneben waren tiefe Mulden mit Schnee ausgefüllt. Man war daher auf eine Zufallsprobe angewiesen. Sie stammte aus einer kleinen, ungefähr 20 cm tiefen Mulde. Man verarbeitete jeweilen 6—8 kg Schnee. Die Tabelle 19 gibt unsere Resultate wieder.

Wenn nach einer längeren Periode schönen Wetters ein Niederschlag erfolgt, so müssen seine ersten Anteile die Hauptmenge des Jodes aus der Atmosphäre auswaschen. Bei dem langsam fallenden Schnee ist dies in höherer Masse zu erwarten, als bei Regen. Nr. 1 und 7 veranschaulichen dies. Der Schneefall der dritten Nacht hat 13,5 mal weniger Jod pro kg als der der ersten Nacht. Die Proben in Bern (Mattenhof), Wabern

und dem 300 m höhern Gurten gaben dasselbe Resultat. Die höhere Lage des Gurtens liess keine Abnahme des Jods erkennen. Auffallenderweise lieferte die Probe vom Dach des Gesundheitsamtes einen 3 mal höhern Wert als diejenige vom Mattenhofquartier. Wie weiter unten ausgeführt werden soll, röhrt dieser Unterschied von Verunreinigungen der Luft durch Russ her. Das Gesundheitsamt ist in nächster Nähe der Bahn gelegen; auch liefert es selbst durch seinen Zentralheizungsofen ziemlich viel Russ, der sich zum Teil auf dem flachen Blechdach absetzt, von dem die Schneeprobe entnommen worden war. Die Probe vom Mattenhof wurde nicht wesentlich durch Russ beeinflusst. Das zeigt die Uebereinstimmung mit den Werten von Wabern (auf der Strasse gegen die Drahtseilbahn entnommen) und vom Gurten.

Tab. 19.

Vergleichende Jodbestimmungen in Schnee von verschiedenen Orten.

Nr.	Datum	Ort	Meeres- höhe	Schneemenge pro m ² kg	γ Jod	
					auf 1 kg Schnee	auf 1 m ² Bodenfläche
1.	26./27. XI.	Bern, Mattenhof, 4,6 m über dem Boden	544	5,27	0,65	3,5
2.	»	Bern, Dach des Schweiz. Gesundheits- amtes, 28 m über dem Boden . . .	570	5,27	1,85	9,7
3.	»	Wabern bei Bern	564	6,85	0,60	4,1
4.	»	Gurten bei Bern	862	7,00	0,60	3,7
5.	26./28.	Beatenbucht	570	6,5	1,9	12,7
6.	»	Gipfel des Niederhorns	1965	—	2,2	—
7.	28./29.	Bern, Mattenhof, 4,6 m über dem Boden	544	9,19	0,045	0,42

Sehr hohe Werte gab die von Bern ca. 50 km entfernte, in gleicher Meereshöhe gelegene Beatenbucht und der Gipfel des Niederhorns. Die Probe von Beatenbucht enthielt den Schneefall zweier Nächte. Man hatte deshalb erwartet, einen nierigeren Wert, als in Bern zu finden, da der zweite Schneefall voraussichtlich jodärmer war, als der erste. Man sollte wohl denken, dass sein Jodgehalt zwischen dem der ersten und dritten Nacht stehe. Besonders überrascht war man, auf dem nur 3,7 km entfernten, jedoch 1500 m höheren Niederhorn nicht nur gleich viel, sondern sogar etwas mehr Jod zu finden. Die Erklärung dieser Resultate ist schwierig. Es scheint, dass über das Berner Oberland jodreichere Winde gestrichen sind als über die Gegend von Bern, vielleicht besonders in einer der drei Schneenächte. Auf dem Niederhorn könnte besonders dieser Schnee zur Hauptsache gesammelt worden sein. Wie dem auch sei, zur Lösung der Frage, ob die Niederschläge der Erde in verschiedenen Höhenlagen verschiedene Mengen Jod zuführen, mussten die Versuche sich über eine längere Zeitdauer erstrecken.

Am 26. Januar wurde in Adelboden, in 1350 m Höhe über dem Meer, ausserhalb des Dorfes auf einer Wiese eine Durchschnittsprobe der

Schneefälle des ganzen Winters bis zu diesem Zeitpunkt entnommen. Die Schneehöhe betrug 65 cm. Man stach ein Stück von $34 \times 37,5$ cm = $0,1279 \text{ m}^2$ Fläche heraus und hob es in eine genau passende Kiste. Das Gewicht des Schnees betrug 20,46 kg, das macht pro m^2 160,5 kg. Nach Erkundigungen an Ort und Stelle sind die ersten bleibenden Schneefälle in jener Gegend Ende November erfolgt, also zur selben Zeit, wie in Bern. Seither verging der Schnee nicht mehr, hingegen sollen einige ganz leichte Regengüsse gefallen sein.

Da wir in Bern (Mattenhofquartier, 4,6 m über dem Boden) alle Niederschläge derselben Periode gesammelt und untersucht hatten, war eine Vergleichung mit Adelboden möglich. In Bern fielen in der Zeit vom 26. November bis zum 23. Januar 177,1 kg Regen und Schnee pro m^2 . Es waren somit 10% mehr gefallen, als wir in Adelboden gefunden haben. Die gefundenen Jodmengen sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Tab. 20.

Vergleichende Jodbestimmung in Niederschlägen von Bern und Adelboden.

Datum	Ort	Meeres- höhe	Niederschlag pro m^2	γ Jod		Verhältnis	
				pro L	pro m^2	pro L	pro m^2
26. XI.-23. I.	Bern	544	177,1	0,43	76,5	1,43	1,6
» »	Adelboden	1950	160,5	0,30	47,9	1	1

Die Niederschläge der höhern Lage haben also deutlich weniger Jod enthalten und zwar bei der Berechnung auf den Liter, wie auch auf den m^2 Bodenfläche.

Der Unterschied ist aber nicht so gross, wie nach unserer Berechnung (Seite 218) zu erwarten war. In Bern finden wir nur 1,43 bzw. 1,6 mal mehr als in Adelboden, statt, wie berechnet, 2,34 mal mehr. Das zeigt, dass die Mischung der Winde durch die Luft recht bedeutend ist, so dass dadurch die Unterschiede, die sich bei ruhiger Atmosphäre ausbilden müssten, zum grossen Teil wieder verwischt werden.

Man führte während zwei Monaten vergleichende Untersuchungen aller Niederschläge in Bern aus und zwar wurden sie einerseits in meiner Wohnung auf einem 4,6 m hohen Balkon, anderseits auf einer Terrasse des Gesundheitsamtes, 7,6 m über dem Boden, in je zwei Zinkblechkästen von $0,25 \text{ m}^2$ gesammelt. Der Balkon meiner Wohnung repräsentierte gewissmassen mehr ländliche Verhältnisse. Die Luft wird hier wenig durch Rauchgase verunreinigt. Wir haben ja gesehen, dass der Schnee von hier nicht mehr Jod enthielt als der von Wabern und vom Gurten. Hier konnte somit das Jod bestimmt werden, welches aus der durch die Winde hergebrachten Luft durch den Regen niedergeschlagen wird. Wegen der erhöhten Lage über dem Boden und wegen der Jahreszeit war keine Beeinflussung durch eventuell dem Boden der nächsten Umgebung ent-

weichendes Jod zu befürchten. Die Terrasse des Gesundheitsamtes war zwar den Rauchgasen längst nicht so ausgesetzt, wie das Dach, von welchem eine oben besprochene Schneeprobe stammte, da das Gebäude selbst sie um ca. 20 m überragt und eine Schutzwand gegen die Eisenbahn bildet. Hingegen lagen die Verhältnisse in bezug auf Rauch und Russ hier ungefähr so, wie man sie für das Innere einer grösseren Stadt etwa als Norm ansehen kann.

Tab. 21.

Jodbestimmungen in Niederschlägen (Regen und Schnee), gesammelt in einem Aussenquartier und im Innern der Stadt Bern vom 6. Dez. bis 2. Febr.

Datum	Art des Niederschlags	Aussenquartier			Inneres der Stadt		
		Niederschlag kg pro m ²	γ pro L	Jod pro m ²	Niederschlag kg pro m ²	γ pro L	Jod pro m ²
6. XII.	Regen	3,50	0,55	1,9	4,41	5,34	6,8
7. XII.	»	2,67	1,20	3,2	2,90	1,8	5,2
8. XII.	Regen u. Schnee	0,82	0	0	1,33	7,9	5,2
9. XII.	Schnee	5,15	1,30	3,4	6,55	1,4	4,8
10. XII.	»	1,22	2,50	3,1	1,26	0,51	0,6
18. XII.	Regen	3,30	0,30	1,3	3,68	1,51	5,5
19. XII.	»	13,68	0,31	5,6	13,12	0,31	5,6
20. XII.	»	16,80	0,27	4,6	17,20	0,72	12,2
23. XII.	»	7,14	1,18	8,5	7,86	19,8 (?)	154 (?)
24. XII.	Regen u. Schnee	16,88	0,39	7,1	16,32	0,51	8,3
25. XII.	Regen	1,82	0,26	0,6	1,68	0,28	0,6
28. XII.	Schnee	3,00	2,40	7,2	3,06	2,51	7,2
29. XII.	»	4,68	0,82	3,9	3,14	0,74	2,3
30. XII.	Regen	7,44	0,41	3,1	4,04	0,46	1,9
31. XII.	Regen u. Schnee	25,70	0,13	3,3	24,20	0,23	5,3
1. I.	» » »	9,00	0,09	0,8	7,70	0,25	1,9
2. I.	» » »	0,60	0	0	0,60	0	0
4. I.	Schnee	4,64	1,06	4,9	5,10	2,26	11,2
5. I.	Regen	2,16	0,73	1,5	1,32	1,40	1,9
9. I.	»	7,92	0,27	2,1	8,00	0,27	2,2
11. I.	Regen u. Schnee	1,66	0,46	0,8	1,92	0,38	0,7
13. I.	» » »	0,44	0,95	2,3	—	—	—
14. I.	» » »	0,46					
15. I.	Schnee	1,76					
16. I.	Regen u. Schnee	2,29	0,64	1,5	2,42	2,86	6,9
20. I.	Schnee	12,00	0,54	6,5	12,12	1,10	13,2
23. I.	»	0,70	2,85	2,0	1,2	3,21	3,9
31. I.	Regen	6,20	2,22	13,7	7,2	2,00	14,4
1. II.	»	0,82	3,77	3,1	1,39	7,20	10,0
2. II.	»	4,06	0,39	1,6	3,58	0,60	2,1

Die Tabelle 21 gibt die Resultate wieder, die wir erhalten haben. Wir verwenden hier die Ausdrücke «Aussenquartier» für die auf dem Balkon meiner Wohnung, «Inneres der Stadt» für die auf der Terrasse des Gesundheitsamtes gesammelten Proben.

Der Judgehalt ist ein sehr wechselnder. Wenn der Regen einige Tage anhält, nimmt die Jodmenge in der Regel ständig ab. Folgen dann einige schöne Tage, so findet man beim nächsten Regen wieder mehr. Folgende Reihen veranschaulichen dies deutlich. Es wurden im Aussenquartier gefunden:

Judgehalt pro Liter im Regen von:

18.—20. Dez.:	0,3, 0,31, 0,27 γ,
23.—25. »	1,18, 0,39, 0,26 γ,
28. Dez.—2. Jan.:	2,40, 0,82, 0,41, 0,13, 0,09, 0 γ,
4.—5. Jan.:	1,06, 0,73 γ.

Die Abnahme findet verschieden schnell statt. Sie wird jedenfalls durch die Windstärke und die Niederschlagsmenge beeinflusst. Bei der 3. Reihe, welche die stärkste Abnahme zeigt, stieg die Regenmenge während 4 Tagen von Tag zu Tag stark.

Die Abnahme des Judgehaltes bei anhaltendem Regen wurde bereits von *Chatin* (l. c.) festgestellt.

Im Anfang unserer Tabelle steht eine Reihe (6.—10. Dezember), welche sich unregelmässig verhält. Es mögen hier besondere Windverhältnisse eine Rolle spielen, wie wir sie bei Besprechung der Schneeprobe vom Niederhorn für möglich gehalten haben.

Im Innern der Stadt wurde beinahe durchwegs mehr Jod gefunden als im Aussenquartier. Die Vermehrung ist nicht regelmässig. Einen abnorm hohen Wert können wir ausser Betracht lassen (vom 32. Dez.). Wenn wir dafür den Wert der Gegenprobe vom Aussenquartier einsetzen und ebenso verfahren mit dem fehlenden Wert vom 13.—15. Januar, so erhalten wir für die ganze Versuchszeit im Aussenquartier 92,9, im Innern der Stadt 147,7 γ Jod auf den m^2 Bodenfläche, im Innern der Stadt also gut um die Hälfte mehr.

Wenn wir annehmen würden, dass das ganze Jahr gleichviel Jod mit den Niederschlägen der Erde zugeführt wird, wie wir für diese beiden Wintermonate gefunden haben, so würde das für Bern auf den m^2 557 γ ausmachen.

Für die Fläche der Schweiz, 41,298 km^2 , würde die Berechnung pro Jahr 23 000 kg durch die Niederschläge der Erde zugeführtes Jod ergeben. Diese Zahl kann natürlich keinen Anspruch auf irgendwelche Genauigkeit machen. Sie soll uns nur einen ungefähren Begriff von der Grössenordnung geben. In Wirklichkeit lässt sich der Judgehalt der Niederschläge für das ganze Land nicht genau berechnen und zwar aus folgenden Gründen:

Die Verhältnisse von Bern lassen sich nicht ohne weiteres auf die ganze Schweiz übertragen.

Die beiden Wintermonate, Dezember und Januar, waren ausserordentlich niederschlagsreich. Die aufgefangene Regenmenge betrug 193,2 mm, während das Mittel für Bern in diesen beiden Monaten nur 93 mm ausmacht. In niederschlagsärmeren Zeiten muss zwar der Jodgehalt pro Liter Regen steigen, pro m² Bodenfläche aber abnehmen.

Da ungefähr ein Drittel der Niederschläge wieder verdunstet, so muss dadurch ein Teil des Jodes verflüchtigt werden und wird mit dem nächsten Regen von neuem bestimmt. Da auch sonst Jod der Erde und den Gewässern entsteigt, wird die in den Niederschlägen gefundene Menge nicht ganz von aussen dem Lande zugeführt.

Man nahm bei verschiedenen Regenproben auch die Trennung des Jodes in verschiedene Fraktionen vor und fand dabei folgende Werte:

Tab. 22.

Trennung des anorganisch und organisch gebundenen Jodes bei Regenwasser.

	Regen vom 18. Dez.				Regen vom 19. Dez.				Regen vom 31. Januar			
	Aussenquartier		Inneres der Stadt		Aussenquartier		Inneres der Stadt		Aussenquartier		Inneres der Stadt	
	γ	J	%	γ	J	%	γ	J	%	γ	J	%
In Alkohol unlösl., organisch	0	0	0,31	6	0,6	11	0,6	11	0	0	0,6	4
Mit H_2SO_4 frei, anorganisch	0,62	44	1,84	33	0,8	14	0,8	14	4,6	52	4,6	32
Mit HNO_3 frei, anorganisch	0,72	56	2,30	42	1,6	29	1,6	29	0,9	10	2,5	17
Rest, organisch	0	0	1,08	19	2,6	46	2,6	46	3,4	38	6,7	47
Summe	1,34		5,53		5,6		5,6		8,9		14,4	
Anorganisch gebunden	1,34	100	4,14	75	2,4	43	2,4	43	5,5	62	7,1	49
Organisch gebunden	0	0	1,39	25	3,2	57	3,2	57	3,4	38	7,3	51

Die Regenwässer verhalten sich verschieden. Betrachten wir zuerst die Proben vom Mattenhofquartier. Nur die erste Probe ist frei von organisch gebundenem Jod; bei der dritten fehlt wenigstens die in Alkohol unlösliche Komponente, welche möglicherweise von Organismen herrühren könnte. Bei dem zweiten Wasser sind die Proben vom Aussenquartier und vom Innern der Stadt in allen Punkten genau gleich. Es ist dies eins der wenigen Wässer, welche an beiden Sammelstellen denselben Jodgehalt aufwiesen. Das hängt wohl mit den örtlichen Windverhältnissen zusammen, die eine Verunreinigung durch Russ an diesem Tage verhinderten.

Der Mehrgehalt im Innern der Stadt betrifft mehr das organisch als das anorganisch gebundene Jod und zwar wiederum hauptsächlich das alkohollösliche, welches im «Rest» enthalten ist. Dass aber auch das alkohollösliche Jod vermehrt ist, zeigt uns, dass wir das organische Jod nicht ohne weiteres wie *Gauthier* (l. c.) als organisiertes betrachten

dürfen. Auch bei *Gauthiers* Luftanalysen mag Russ, der auf viel befahrenen Meeren kaum fehlen wird, eine gewisse Rolle gespielt haben.

Nach *Chatin* sollen Tau und Reif sehr jodreich sein. Tauproben sind schwierig zu fassen. Vorläufig beschränkten wir uns darauf, einige vergleichende Proben von Reif zu untersuchen. Sie sind in den beiden nächsten Tabellen zusammengestellt.

Die Probe vom Mattenhof wurde von einem Hollunderbusch abgeschüttelt. Es fielen natürlich dürre Pflanzenteile mit herunter. Man liess die Probe deshalb durch ein feines Sieb fallen. Nach dem Schmelzen wurde sogleich durch eine Nutsche filtriert und nur das Filtrat untersucht.

Eine weitere Probe von demselben Tag wurde einige Meter oberhalb der Brücke eines Eisenbahnüberganges in nächster Nähe des Gesundheitsamtes von Gebüschen abgeklopft. Eine dritte stammte vom Gitter der Brücke. Diese beiden Proben, besonders die letztere, waren sehr russhaltig. Sie wurden nach dem Schmelzen ebenfalls filtriert. Man fand folgende Werte:

Jodgehalt einiger am 14. Dezember gesammelter Proben Reif.

Tab. 23.

Ort der Entnahme	γ Jod im kg
Mattenhofquartier, Hollunderbusch	2,89
Oberhalb Eisenbahnübergang, Gebüsche	4,61
Brücke des Eisenbahnüberganges, Drahtgitter	8,35

Die starke Vermehrung in nächster Nähe und auf der Brücke des Bahnüberganges zeigt, welch grosse Mengen Jod durch den Eisenbahnrauch, der sich da zu kondensieren Gelegenheit hatte, abgeschieden werden.

Am folgenden Tage wurden zwei weitere Proben gesammelt. Die eine wurde ausserhalb der Stadt, in weiter Entfernung der Häuser und ihrer Kamine, in der Nähe der Grünau bei Wabern von Gebüschen entnommen, die zweite Probe stammt wieder vom Drahtgitter der Brücke des Eisenbahnüberganges. Diesmal wurde die Trennung in Fraktionen vorgenommen. Wir fügen der Tabelle noch eine Probe bei, die am Tage darauf, am 16. Dezember, oberhalb Burgdorf am Ufer der Emme, weit von allen Wohnungen entfernt, zusammengeschaufelt worden war. Der Reif lag hier ca. 10 cm dick. Er unterschied sich vom Schnee durch seine tannadelähnliche Struktur. Wir geben den Jodgehalt wieder in γ pro kg an. Siehe Tabelle 24.

Die beiden ersten Proben enthalten ungefähr gleichviel Gesamtjod; auch das Verhältnis des anorganisch zum organisch gebundenen ist ein ähnliches. Hingegen ist die Probe von der Grünau frei von der alkoholunlöslichen Komponente, die Probe vom Ufer der Emme enthält solches. Beim Reif vom Eisenbahnübergang ist das organisch gebundene Jod in doppelt so grosser Menge vorhanden, wie das anorganische und zwar reichlicher in der alkohollöslichen Form. Wir haben hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Regenwässern.

Die Menge des Jodes im Reif hängt selbstverständlich ganz von der Reinheit der Atmosphäre ab. Die beiden ersten Proben, aus reiner Atmosphäre stammend, enthielten etwas mehr als die von uns untersuchten Regen- und Schneewässer im Durchschnitt (0,85 γ im Liter). Bei Tau müssen die Verhältnisse etwas anders liegen. Hier summiert sich zu dem aus der Atmosphäre niedergeschlagenen Jod das aus der Erde aufsteigende. Die Werte müssen also gelegentlich viel höher ausfallen als bei Reif.

Tab. 24.

Bestimmung des anorganisch und des organisch gebundenen Jodes in Reif.

	Emme bei Burgdorf		Grünau bei Wabern		Eisenbahnübergang	
	γ	%	γ	%	γ	%
In Alkohol unlöslich, organisch . . .	0,34	34	0	0	2,60	17
Mit H_2SO_4 freigemacht, anorganisch . .	0,43	42	0,22	21	3,79	24
Mit HNO_3 freigemacht, anorganisch . .	0,09	9	0,37	34	1,15	9
Rest, organisch	0,15	15	0,48	45	7,72	50
Summe	0,01		1,07		15,26	
Anorganisch	0,52	51	0,59	55	4,94	33
Organisch	0,49	49	0,41	45	10,32	67

9. Untersuchung über den Jodgehalt von Kohlen, Asche und Russ.

Bei den Luft- und Wasseruntersuchungen wurde darauf hingewiesen, dass Regen, Schnee und Reif, die durch die Produkte der Steinkohlenverbrennung, Russ und Rauch, verunreinigt sind, einen erhöhten Jodgehalt aufweisen. Man untersuchte nun Steinkohlen, Asche, einen Flugstaub, der bei dem Zentralheizungsofen des schweizerischen Gesundheitsamtes in besondern Kammern aufgefangen wird, ferner einen grauen Ansatz von der Innenseite des Kamins bei dessen Mündung, ca. 30 m über dem Ofen und schliesslich Russ. Man fand folgende Werte:

Jodgehalte von Steinkohlen und dessen Verbrennungsprodukten.

Tab. 25. γ J pro kg

Steinkohle	92
Asche	52 oder ca. 5,2 γ pro kg Kohle
Flugstaub	138
Ansatz am Kamin . .	19 000
Russ	38 900

Die Steinkohle enthält sehr viel Jod, wie schon *Chatin* feststellte. Wenn wir sie ohne Alkali verbrennen, geht nahezu alles verloren; ca. 95% verflüchtigen sich und sind im Flugstaub und ganz besonders im Russ zu finden. Hier tritt es in einer Konzentration auf, die es verständlich erscheinen lässt, dass dadurch der Jodgehalt der Regenwässer in den Städten erheblich vermehrt wird.

Die Verflüchtigung des Jodes bei der Verbrennung hängt damit zusammen, dass die Steinkohlen eine saure Asche liefern.

Man suchte nun einige Anhaltspunkte darüber zu gewinnen, in welcher Form das Jod im Russ vorkommt, vor allem, ob auch anorganisches Jod zugegen ist. Man extrahierte den Russ nacheinander mit heißem Xylol, Chloroform, Alkohol, Wasser und mit Pottaschelösung. Man fand folgende prozentische Gehalte in den einzelnen Fraktionen:

Tab. 26.

Jodgehalte einzelner Fraktionen von Russ.

Extraktionsmittel, nach einander angewendet	% Jod
Xylool	6,3
Chloroform	0,35
Alkohol	70,3
Wasser	1,8
Pottaschelösung	7,3
Ungelöster Rückstand	13,9

Die einzelnen Fraktionen wurden so weit, wie möglich weiter getrennt, um auf das Vorhandensein anorganischen Jodes zu prüfen. Der Beweis wäre als erbracht erachtet worden, wenn man in einer zugleich alkohol- und wasserlöslichen, durch Säure nicht fällbaren Fraktion nach dem Ausschütteln mit salpetriger Säure und Chloroform Jod in der Chloroformlösung hätte finden können. Das war aber nicht der Fall. In 16 von den im ganzen 20 Unterfraktionen fand man Jod. Die erwähnte Reaktion trat aber nicht ein. Der Nachweis von anorganischem Jod wäre deshalb wichtig gewesen, weil voraussichtlich nur solches bei der Atmung direkt durch den Menschen verwertet werden kann. Nun soll aber durch unser negativen Befund nicht gesagt sein, dass anorganisches Jod bei der Verbrennung nicht auftrete. Es wird als Jodwasserstoffsäure, vielleicht auch als freies Jod auftreten und als Gas in die Atmosphäre entweichen, dann wird man es natürlich vergebens im Russ suchen.

Dass ein Teil des Jodes wirklich in anorganischer Form in die Luft geht, sehen wir aus unsren Untersuchungen von Niederschlägen. Bei der Trennung in Fraktionen fanden wir in dem auf der Terrasse des Gesundheitsamtes gesammelten Regen, besonders aber in dem Reif von der Brücke des Eisenbahnüberganges neben den grossen Mengen organischen Jodes auch ziemlich viel anorganisches, welches nur durch die Verbrennung entstanden sein kann.

Die Hauptmenge des Jodes im Russ fand man, als man den alkoholischen Auszug konzentrierte, von einem abgeschiedenen schmierigen Körper trennte und die Lösung mit Wasser verdünnte, wobei sich ein Körper in braunen Flocken abschied. Er war teilweise in Pottasche löslich und aus der filtrierten Lösung durch Säure wieder fällbar. Dieser saure Körper enthielt 41,7% vom gesamten Jod des Russes.

Der Russ enthält also eine ganze Reihe jodhaltiger Körper. Bei der Verbrennung entsteht offenbar Jodwasserstoffsäure oder freies Jod und verbindet sich zum Teil mit allen möglichen ungesättigten und sonstwie geeigneten Körpern.

Bei der Verbrennung von Steinkohlen werden also verhältnismässig grosse Mengen Jod in anorganischer und in organischer Bindung an die Atmosphäre abgegeben. Dadurch wird die Luft der Städte und Industrieorte wesentlich mit Jod beladen, welches durch die Niederschläge wieder grossenteils an Ort und Stelle zur Erde gelangt. Wie verhält sich nun Holz bei der Verbrennung?

Man untersuchte Buchenholzasche und Buchenholzruss, beides von einer Bäckerei in Lütschental. Die Proben verdanke ich der Gefälligkeit von Herrn Dr. Schenk, kantonalem Lebensmittelinspektor in Interlaken. Ferner wurden Tannenholzasche und Tannzapfenasche von Adelboden und ein Russ von Stiegelschwand bei Adelboden, der sich bei der Verbrennung von Tannenholz und Tannzapfen gebildet hatte, untersucht. Dieser Russ wurde dem Kaminrohr in ca. 1 m Höhe über dem Herd entnommen. Tannzapfenasche wurde mit untersucht, weil die Tannzapfen auf dem Lande im Frühling ein wichtiges Brennmaterial bilden. Man fand folgende Werte:

Jodgehalte von Holzasche und Holzruss.

Tab. 27.

	γ Jod pro kg
Buchenholzasche . . .	86
Buchenholzruss . . .	276
Tannenholzasche . . .	62
Tannzapfenasche . . .	66
Tannenholzruss . . .	1560

Die Holzaschen enthalten eine ähnliche Jodmenge, wie Steinkohlenasche; der Russ, besonders von Buchenholz, ist aber längst nicht so jodreich, wie der von Steinkohlen. Das Verhältnis ist bei Asche und Russ bei

Steinkohlen	1 : 423
Buchenholz	1 : 3,2
Tannenholz	1 : 22,6

Es entweicht somit bei der Verbrennung von Holz ein viel kleinerer Anteil des gesamten Jodes in die Atmosphäre, weil die Holzasche alkalisch reagiert. Wieviel vom gesamten Jod beim Holz entweicht, lässt sich nicht sagen; denn wir wissen weder, wieviel Russ auf 1 kg Holz entsteht, noch haben wir das betreffende Holz selbst auf Jod untersucht.

Dass sich überhaupt ein Teil des Jodes auch bei Holz trotz dessen hoher Aschenalkalität verflüchtigt, zeigt uns, wie vorsichtig wir bei der Verbrennung organischer Substanzen sein müssen, um Verluste zu vermeiden.

Man kann sich fragen, ob auch bei der Verbrennung von Tabak Jod in die Luft entweicht, ob vielleicht gar starke Raucher dadurch gegen Kropf geschützt werden könnten. Darüber wurden folgende Versuche gemacht:

Man fand in einer guten Zigarre von 5,2 g Gewicht 0,46 γ Jod. Das entspricht auf 1 kg Zigarren 88,5 γ oder, da der Aschengehalt 21,3% betrug, auf 1 kg Asche 415 γ.

Da sich also Jod in Zigarren nachweisen liess, verrauchte man nun eine Anzahl Schweizer-Stumpen (Ormond B C) unter schwachem Absaugen mit der Wasserstrahlpumpe, so dass ein Stumpen von 8 cm Länge in ca. 20—30 Minuten bis auf einen kleinen Stummel verraucht war. In einer geräumigen leeren Waschflasche fing man das Kondenswasser und einen Teil des Teers auf; dann strich der Rauch durch eine mit 2%iger Pottaschelösung beschickte Waschflasche, in welcher mit weiterem Teer das anorganische Jod absorbiert werden musste. Die Asche wurde besonders aufgefangen und untersucht und ebenso die unverbrannten Stummel.

Man verarbeitete 2 mal 10 Stumpen von zusammen je 80 cm Länge und 25,2 und 25,7 g Gewicht. Die Länge der unverbrannten Stummel war in einem Fall 13,3, im andern 9,3 cm, im Durchschnitt 14% der ursprünglichen Stumpen. In den Fällen, wo man kein Jod fand, vereinigte man die Lösungen von den beiden Versuchen und arbeitete sie zusammen nochmals auf. Man fand die in der Tabelle 28 wiedergegebenen Werte.

Jodgehalte von Schweizer-Stumpen und ihrer Verbrennungsprodukte.

Tab. 28.

Die Hauptmenge des Jodes, 60%, zieht sich beim Rauchen in den Stummel zurück, der Rest findet sich in der Asche. Die Produkte der trockenen Destillation, Rauch und Teer, sind jodfrei, was einerseits auf die stark alkalische Asche, anderseits auf die Entstehung basischer Destillationsprodukte zurückzuführen ist. Es ist somit ausgeschlossen, dass das Jod des Tabaks dem Raucher irgendwie zu gute kommt.

10. Untersuchungen über den Jodgehalt von Nahrungsmitteln und einigen andern pflanzlichen und tierischen Produkten.

Es kam uns bei diesen Untersuchungen einerseits darauf an, uns überhaupt über den Jodgehalt der gebräuchlichsten Nahrungsmittel zu orientieren, andererseits sollte die Frage geprüft werden, ob der Jodgehalt der Vegetabilien in kropffreien Gegenden ein höherer sei, als in Gegenden, in denen der Kropf endemisch ist.

Wie bereits in Kap. 6 bei Anlass der Trinkwasseruntersuchungen erwähnt, kann nach Prof. *de Quervain* La Chaux-de-Fonds als nahezu kropffrei, das Amt Signau als stark mit Kropf verseucht angesehen werden. Man bezog daher Gemüse von beiden Gegenden zur vergleichenden Untersuchung. Die Proben wurden zur gleicher Zeit geerntet. Die einen Proben verdanke ich der Liebenswürdigkeit von Herrn *Franz Kaufmann*, Direktor des Gemeinde-Waisenhauses von La Chaux-de-Fonds. Das Waisenhaus liegt ausserhalb der Stadt und ist mit einem bedeutenden landwirtschaftlichen Betrieb verbunden. Der Gemüsegarten liegt eben und ist von Mauern umgeben, also windgeschützt. Düngung erfolgt nur mit Stallmist und Kompost. Die Gegenproben erhielt ich von Herrn Handelsgärtner *Schmid* in Signau. Der dortige Garten ist schwach geneigt und befindet sich in windgeschützter Lage. Auch hier wird kein Kunstdünger verwendet.

Wir geben in der folgenden Tabelle zunächst einmal die bei La Chaux-de-Fonds und Signau gefundenen Zahlen wieder, wobei wir auch die Trinkwässer von diesen beiden Orten nochmals anführen.

Es muss bemerkt werden, dass unsere Zahlen nicht die grösste, wünschenswerte Genauigkeit besitzen. Die Bestimmungen wurden zwar mehrfach ausgeführt mit ziemlich guter Uebereinstimmung. Wurde aber Kaliumjodid zugesetzt, so trat in der Regel ein gewisser Verlust auf. Wir führten die Untersuchungen noch nicht ganz nach der in Kap. 3 gegebenen Vorschrift aus. Die Zahlen dürften im ganzen etwas zu niedrig sein. Vergleichbar sind sie aber trotzdem, da unter denselben Bedingungen abwechselnd Produkte von La Chaux-de-Fonds und von Signau untersucht wurden.

Vergleichende Jodbestimmungen in Nahrungsmitteln von La Chaux-de-Fonds und Signau.

Tab. 29.

	La Chaux-de-Fonds	Signau		La Chaux-de-Fonds	Signau
	γ J im kg	γ J im kg		γ J im kg	γ J im kg
Kopfsalat	—	27	Kartoffel, ungeschält, .	18	11
Bindsalat, Lattich . .	18	—	Rhabarberstengel . . .	10	3
Schnittmangold	15	10	Rhabarberblätter . . .	21	28
Kohl, Wirsing	—	6	Aepfel, ohne Kernhaus .	6	1
Kabis, Weisskohl . . .	20	—	» mit » . . .	7	2
Buschbohnen (unreif) .	—	8	Aepfelkernhäuser . . .	32	19
Musbohnen (die reifen Früchte)	—	25	Weizen	27	—
Rübli, Karotten	7	5	Milch	9	3
Rüblikraut	61	21	Trinkwasser	1,40	0,067
Kartoffel, geschält . .	7	4	Heu	47	80

Im allgemeinen finden wir bei gleichen oder analogen Gemüsen von La Chaux-de-Fonds mehr Jod, als in denen von Signau. Einige Ausnahmen sind allerdings vorhanden. Der Kopfsalat von Signau enthält mehr Jod als der Bindsalat von La Chaux-de-Fonds, das Heu von Signau mehr als dasjenige von La Chaux-de-Fonds. Bei den Rhabarberblättern finden wir auch Unterschiede im gleichen Sinne, während die Stengel sich normal verhalten. In allen andern Fällen wurde in den Produkten von La Chaux-de-Fonds mehr Jod gefunden.

Das mag insofern auffällig erscheinen, als La Chaux-de-Fonds 300 m höher gelegen ist als Signau, 1001 gegen 703 m über Meer und wir doch gesehen haben, dass die Luft in der Höhe jodärmer ist als in der Tiefe und dass auch die Niederschläge weniger Jod führen. Man könnte denken, unsere Resultate seien zufällige; vielleicht habe der eine Gemüsegarten mehr Stallmist, der andere mehr Kompost erhalten, Düngungen, die sich im Judgehalt vielleicht ziemlich unterscheiden könnten. Nun aber zeigt uns der gewaltige Unterschied, den wir im Judgehalt der Trinkwässer gefunden haben, wovon die Differenzen bei den Gemüsen herrühren müssen. Das Wasser von La Chaux-de-Fonds enthielt 21 mal mehr Jod als das von Signau. Somit dürfte die Erde und das Gestein im Jura bedeutend jodreicher sein als im Emmental. Dieser Unterschied müsste sich auch bei den Gewächsen geltend machen. Dass daneben gewisse örtliche Verhältnisse, wie Windrichtung und Windstärke am Standort der Pflanzen, grössere oder geringere Wachstumsgeschwindigkeit, Jahreszeit, eine Rolle spielen müssen, ist klar.

H. Hunziker (l. c.) legt in seinen theoretischen Ausführungen über den Judgehalt der Natur auch Gewicht auf den Gehalt der Gesteine und nimmt an, marine geologische Bildungen enthielten mehr Jod als Urgestein und als Süßwassersedimente. Nun aber hat *Gauthier* in Urgesteinen, in verschiedenen Graniten, ziemliche Mengen Jod gefunden. Andrerseits müsste man nach *Hunziker* annehmen, die marine Molasse sei jodreich, während doch gerade die betreffenden Gegenden sehr von Kropf heimgesucht sind. Man kann diese Fragen nicht ohne weitgehende experimentelle Forschungen beantworten. Diese Untersuchungen sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Die Frage, wieviel Jod ungefähr in La Chaux-de-Fonds und in Signau durch den Menschen mit der täglichen Nahrung aufgenommen wird, ist an Hand unserer Tabelle nicht genau zu lösen, weil wir ja nur wenige Nahrungsmittel untersucht haben und weil wir die Ernährungsgewohnheiten der Bewohner der beiden Gegenden nicht berücksichtigen können. Trotzdem dürfen wir versuchen, uns ein Menu zusammenzustellen, wobei wir uns der Willkür in der Wahl der einzelnen Komponenten bewusst sind.

Mit 10 g des jodierten Salzes der schweizerischen Kropfkommission (5 mg KJ im kg) nehmen wir 38,3 γ Jod ein, also eine ähnliche Menge,

wie in der gesamten Nahrung von La Chaux-de-Fonds enthalten ist. Als Differenz zwischen den beiden Orten finden wir 18,3 γ, also etwa die Hälfte dieses Betrages.

Tägliche Jodaufnahme durch die Nahrung in La Chaux-de-Fonds
 Tab. 30. und in Signau (willkürliche Zusammenstellung).

Würden wir für das Brot in La Chaux-de-Fonds denselben Wert einsetzen wie in Signau, was seine Berechtigung hat, da das lokal angebaute Getreide nur von untergeordneter Bedeutung ist, so würden wir für La Chaux-de-Fonds 28,8, als Differenz 15,8 γ finden. Wenn wir ausserdem den vielleicht etwas hoch gegriffenen Milchkonsum um die Hälfte reduzieren, so erhalten wir für La Chaux-de-Fonds 22,1, für Signau 10,8, als Differenz 11,3 γ, also immer noch den doppelten Wert für La Chaux-de-Fonds.

Es hängt sehr von der Bevorzugung einzelner Nahrungsmittel ab, ob wir einen grössern oder kleinern Unterschied im Jodgehalt der Nahrung der beiden Ortschaften herausrechnen. Da nun, wie erwähnt, unsere Analysenzahlen im allgemeinen etwas zu niedrig sind, so muss der Unterschied an den beiden Orten in Wirklichkeit bedeutender sein. Wichtig für die Verhütung des Kropfes im Kindesalter erscheint der hohe Jodgehalt der Milch von La Chaux-de-Fonds. Er dürfte wohl zum grossen Teil vom Jodreichtum des Trinkwassers herrühren.

Aus unsren Untersuchungen geht hervor, dass die Nahrung in La Chaux-de-Fonds im allgemeinen bedeutend jodreicher ist als in Signau, so dass man wohl annehmen darf, dass dieser Unterschied in bezug auf das Vorkommen von Kropf an beiden Orten eine wichtige Rolle spielt.

Die durch die Nahrung täglich aufgenommene Jodmenge haben wir auf 13—31 γ geschätzt und haben dabei eher zu niedrig gegriffen. Solchen Mengen gegenüber kann dem Jodgehalt des Salzes von Bex, den wir

auf 0,88 γ veranschlagt haben, keine grosse Bedeutung beigemessen werden. Wir nehmen ebensoviel Jod auf mit 100 cm³ Milch oder 50 g Lattlich, 150 g Aepfel, 800 cm³ Wasser von La Chaux-de-Fonds.

Unsere weitern Analysen von Nahrungsmitteln sind in der Tabelle 31 zusammengestellt.

Jodgehalte von Nahrungsmitteln und einigen andern pflanzlichen und tierischen Produkten.
Tab. 31.

	Herkunft	γ J pro Stück	γ J pro kg frischer Subst.
Hiesiges Gemüse und Früchte.			
Bindsalat, Lattlich	Bern	6	
Feldsalat, Nüssler	»	20	
» » andere Probe	»	30	
Topinambur	»	12	
Aepfel, ohne Kernhaus	Kanton Bern	2	
» mit »	» »	2	
» Kernhaus	» »	9	
Südfrüchte.			
Orangen, ganze Frucht		2,2	15
» Fruchtfleisch			16
Mandarinen, ganze Frucht		0,3	7
» Fruchtfleisch			8
Citronen, ganze Frucht		16,0	106
» Saft			136
Feigen, getrocknet			69
Datteln, getrocknet, ohne Steine			5
Getreide.			
Weizen	Kanada	3	
»	La Plata	2	
»	Australien	19	
»	Rumänien	2	
Weizenkleie			7
Milch, Eier, Fleisch.			
Milch	Bern	5	
Butter		106	
Magerkäse		38	
Eier	Wengi, Seeland	1,04	22
»	Italien	1,7	12
»	Steiermark	2,52	63
»	Bulgarien	1,3	27
Kalbfleisch	Bern		22
Rindfleisch	»		5
Ochsenleber	»		19

Tab. 31 (Fortsetzung).

	Herkunft	γ J pro Stück	γ J pro kg frischer Subst.
Wasserpflanzen.			
Brunnenkresse	Berner Markt	448	
Bachkresse	Nähe von Freiburg	190	
Seetang	Brienzersee	182	
Agar (für Nährböden)		1660	
Meerestang (getrocknet)	Atlantischer Ocean		ca. 900 000
Wassertiere.			
Forelle	Berner Markt (Aare?)	4,0	36
Egli, Barsch	» » (Thunersee?)	2,7	29
Sardinen, Marke « Amieux » (ohne Kopf)	Mittelmeer	3,5	163
Thunfisch	» (?)		53
Badeschwamm	Griechenland		3870 000
Fette und Oele.			
Erdnussöl		4	
Schweinefett	Amerika	17	
Lebertran, raffiniert	Skandinavien	7200	
» roh	»	3370	
Vergorene Getränke.			
Wein	Kanton Tessin	13	
Obstwein, Birnen und Aepfel	Kanton Thurgau	8	
Kirschmaische		2	

Am jodreichsten sind bekanntlich die Meeresorganismen; der Badeschwamm steht mit 3870 000 γ weitaus an erster Stelle. Schwammasche ist ja auch schon in alten Zeiten als Mittel gegen den Kropf angewendet worden. Der Meerestang steht dem Badeschwamm nicht sehr nach. Für die bakteriologische Praxis interessant ist der ziemlich hohe Jodgehalt von Agar. Unter den Lebensmitteln zeichnet sich vor allem der Lebertran aus. Dann folgen die Süsswasserpflanzen, besonders Bachkresse, dann die Fische, gewisse Südfrüchte, Eier, grüne Gemüse. Geringe Gehalte finden wir bei den Bodengewächsen, Kartoffeln und Rüben, auch bei Getreide. Es ist interessant, dass die Kartoffelschalen bedeutend jodreicher sind als die Knollen selbst, Aepfelkernhäuser reicher als das Fruchtfleisch.

Unsere Resultate sind noch recht wenig zahlreich. Es sind nur einige Stichproben in dem grossen Gebiet, die deshalb mit der nötigen Vorsicht aufzunehmen sind. Teilweise sind sie bestimmt zu niedrig aus gefallen, da die Methoden erst nach und nach ausgearbeitet werden konnten. Gelegentlich sollen die Untersuchungen fortgesetzt werden.

Es wurden nun noch einige Versuche unternommen, um die Verteilung des Jodes in einzelnen Pflanzen und Tieren, andere, um seinen Bindungszustand kennen zu lernen.

Zur Kenntnis der Jodverteilung in Pflanzen wurden vorerst zwei unter sich verwandte Stauden untersucht, Topinambour (*Helianthus tuberosus*) und Sonnenblume (*Helianthus annuus*), die sich dadurch unterscheiden, dass die erste Knollen, in der Regel aber keine oder nur unbedeutende, nicht ausreifende Blüten bildet, die zweite keine Knollen, wohl aber grosse Blüten und Samen. Die Topinambourstaude wurde am 13. September in vollem Wachstum, die Sonnenblume am 24. Oktober in nahezu reifem Zustande geerntet. Die beiden Pflanzen stammen von verschiedenen Gärten. Man fand folgende Werte:

*Verteilung des Jodes in den Organen von *Helianthus tuberosus**

Tab. 32. *und *Helianthus annuus*.*

	Topinambour			Sonnenblume		
	Gewicht kg	γ J	γ J pro kg	Gewicht kg	γ J	γ J pro kg
Blätter	frisch 1,32	38	29	frisch 0,38	29	77
Stengel	3,19	10	3,2	1,84	14	78
Wurzeln	0,38	8,4	22	0,16	11	68
Knollen	0,43	5,3	12	—	—	—
Blumen	—	—	—	0,97	14	14
Samen	—	—	—	trocken 0,06	2,5	42
Blütenreste	—	—	—	0,012	2,5	210
Von den Samen befreite Fruchtstände .	—	—	—	0,13	9,4	72

Ein Teil der Blumen wurde direkt analysiert; der Rest wurde ausreifen gelassen und in Samen, Blütenreste und die leeren Fruchtstände geteilt. Bei diesen Teilen beziehen sich die Zahlen auf lufttrockene Substanz.

Das Jod ist in allen Organen verteilt; die Blätter enthalten bei beiden Pflanzen absolut am meisten. Auf 1 kg berechnet sind die Stengel bei der Sonnenblume gleich jodreich wie die Blätter, die Wurzeln kommen ihnen nahe. Den höchsten Wert finden wir bei den trockenen Blütenresten. In frischem Zustand würden sie wohl weniger Jod enthalten haben als die Blätter. Die Topinambourknollen sind verhältnismässig jodarm, ebenso die Samen der Sonnenblumen. Es scheint demnach nicht, dass das Jod bei den Pflanzen bei der Vermehrung etwa von grosser Bedeutung ist. Ob die Pflanzen es überhaupt nötig haben, wissen wir nicht. Die Beobachtung (siehe Kap. 7), dass es beim Absterben der Blätter nicht zurückgezogen, sondern wie die wertlosen Stoffwechsel-

produkte abgeworfen wird, scheint darauf hinzudeuten, dass die Pflanze das Jod nicht unbedingt braucht, jedenfalls nicht in grösserer Menge, dass sie es nur enthält, weil es eben zufällig da ist.

Man suchte nun noch die Verteilung des Jodes bei zwei Fischen, einer Flussforelle und einem Seefisch, Egli (Barsch), festzustellen. Man fand folgende Werte:

Tab. 33. *Verteilung des Jodes bei Forelle und Egli.*

	Forelle, 113 g				Egli, 94,4 g			
	Gewicht g	% des Fisches	γ J	γ J pro kg	Gewicht g	% des Fisches	γ J	γ J pro kg
Muskelfleisch	67,5	59,7	1,5	22,3	52,5	55,1	1,1	20,4
Leber	1,38	1,22	1,2	866	2,07	2,2	0,3	600
Eierstöcke	0,94	0,83	1,0	1030	9,7	1,13	1,2	124
Schilddrüse	0,15	0,13	0,3	2000	0,12	0,13	nicht nachweisbar	
Kopf, Flossen, Rückgrat, Eingeweide	43,0	38,0	—	—	30,0	31,7	—	—

Bei der kleinen Materialmenge sind natürlich die pro kg Fisch gefundenen Werte nicht sehr genau. Sie geben trotzdem einige Anhaltspunkte. Die Lebern sind in beiden Fällen ziemlich jodreich, obschon die Süßwasserfische keinen Lebertran besitzen. Die Eierstöcke gaben besonders bei der Forelle einen hohen Wert. In der Schilddrüse wurde nur bei der Forelle eine Spur Jod gefunden. Wegen des geringen Gewichtes der Drüse kommt auf das kg berechnet ein ziemlich hoher Wert heraus.

Nach *Chatin* soll das Jod in den Pflanzen als Jodid im Zellsaft gelöst sein. Er erhielt im Saft von Brunnenkresse direkt eine Jodreaktion. Unsere Untersuchungen über den Bildungszustand des Jodes in zwei Gemüsepflanzen, worunter ebenfalls Brunnenkresse, ergaben folgendes:

Feldsalat (Nüssler), im Autoklav erhitzt, gibt

1. wässrige Lösung; wird eingedampft, in alkohollöslichen und unlöslichen Teil getrennt;
 - a) alkohollöslich, mit HNO_2 und Chloroform geschüttelt,
 - a) Chloroformlösung 3,6 γ anorgan. J im kg
 - β) wässrige Lösung 0
 - b) alkoholunlöslicher Teil 7,1 γ J im kg
2. wasserunlöslicher Teil, mit Alkohol gekocht,
 - a) alkohollöslich 4,5 γ J im kg
 - b) alkoholunlöslich 4,3 γ J im kg

Im ganzen finden wir:	γ J im kg	%
anorganisch	3,6	18,4
organisch	15,9	81,6
	Summe 19,5	

In einem andern Nüssler:

anorganisch	3,2	12,7
organisch	27,2	87,3
	Summe 30,4	

Brunnenkresse, mit Wasser gekocht, gibt

1. wässrige Lösung. Wird in alkohollöslichen und unlöslichen Teil getrennt;
 - a) alkohollöslich, mit HNO_2 und Chloroform geschüttelt,
 - a) Chloroformlösung 21,5 γ anorgan. J im kg
 - β) wässrige Lösung 2,8 γ J im kg
 - b) alkoholunlöslich 3,8 γ J im kg
 2. wasserunlöslicher Teil 410 γ J im kg

Im ganzen finden wir:	γ J im kg	%
anorganisch	21,5	4,8
organisch	416,6	95,2
	Summe 438,1	

Das Jod ist somit in den beiden untersuchten Pflanzen hauptsächlich in organischer Form vorhanden. Das anorganische Jod beträgt nur ca. 5—20% des gesamten. Wie sich andere Pflanzen und Pflanzen- teile verhalten, ist noch nicht näher untersucht worden. Hingegen wurde der Bindungszustand des Jodes bei Milch geprüft. Die Untersuchung wurde im Mai vorgenommen und zwar mit Milch von derselben Quelle (Tiefenau), von welcher die Milch in der Tabelle 31 stammt. Jene war im September analysiert worden.

Man fällte je 1 Liter auf das 3-fache verdünnter Milch mit Essigsäure und filtrierte den das Kasein und die Hauptmenge des Fettes ausmachenden Niederschlag durch ein Tuch. Dann wurde aufgekocht und vom Albumin und dem Rest des Fettes abfiltriert. Man dampfte das Filtrat zum Kristallbrei ein, zog ihn gründlich mit Alkohol aus und bestimmte nach weiterer Reinigung des Auszuges das anorganische Jod durch Extraktion mit Chloroform und salpetriger Säure. Man fand folgende Verteilung des Jodes:

	γ J im L Milch
an Kasein und Fett gebunden	5,0
an Albumin und den Rest des Fettes gebunden	1,9
sonst irgendwie organisch gebunden (wohl an andere Eiweisskörper)	13,0
anorganisch	4,0
	$= 17\%$
	Summe 23,9

Der Jodgehalt ist nahezu 5 mal höher als im September. Ob dies Resultat ein zufälliges ist, vielleicht von der Jodbehandlung einer Kuh herrührt, oder ob die Jahreszeit von so grossem Einfluss ist, muss weiter untersucht werden. Auffallend ist in diesem Zusammenhang der ebenfalls sehr hohe Jodgehalt von Butter (106 γ), die ebenfalls vom Monat Mai stammt.

Wir finden das Jod der Milch also hauptsächlich an Fett und an die verschiedenen Eiweisskörper gebunden und nur zum kleinen Teil in anorganischer Form.

Man könnte vermuten, das in den Eiweissfraktionen gefundene Jod könnte durch Adsorption festgehaltenes Jodid sein. Um dies zu prüfen, fällte man eine weitere Probe Milch mit Alkohol, filtrierte, kochte den Niederschlag mit viel Alkohol aus, wusch ihn auf der Nutsche mit Alkohol und, um das Fett zu entfernen, mit Aether gründlich aus. Auch nach dieser Reinigung fand man noch eine starke Jodreaktion. Ein Teil des Jodes muss somit wirklich an Eiweiss gebunden sein.

In Ochsenblut wurde durch ein ähnliches Trennungsverfahren auch eine Spur anorganischen Jodes gefunden. Die Hauptmenge war hier an die Albuminfraktion des Serums gebunden.

Ueber die Wirkung der Bodendüngung mit Jodid auf den Graswuchs wurde folgender Versuch gemacht:

Am 3. Juni wurden 16 m² einer frisch geschnittenen Wiese in einem Garten mit einer Lösung von 5 g Kaliumjodid gleichmässig begossen. Auf den m² kamen somit ca. 240 000 γ Jod. Der Erfolg ist in der Tabelle 34 wiedergegeben.

Tab. 35. *Düngungsversuch einer Wiese mit 240 000 γ pro m².*

	Gedüngt		Ungedüngt	
	γ J pro kg	Gras	γ J pro kg	Gras
	Heu		Heu	
2. August (2 Monate nach der Düngung) . . .	92	475	—	—
26. September (nahezu 4 Monate nach der Düngung)	104	520	31	153

Während der Versuchszeit regnete es oft und heftig. Die Wirkung ist im Verhältnis zu der angewandten Jodmenge nicht gerade bedeutend; sie ist aber anhaltend. Nach 4 Monaten finden wir einen etwas höhern Wert, als nach 2 Monaten. Auffallend ist der ebenfalls ziemlich hohe Jodgehalt des ungedüngten Grases vom 26. September. Dieses wurde einige Meter neben dem gedüngten geschnitten. Man hat den Eindruck, als ob dies Gras an der Düngstelle aus dem Boden aufgestiegene Jod-dämpfe aufgenommen hätte, als ob eine indirekte Düngung auch hier erfolgt sei.

Das mit Jodid gedüngte Gras unterschied sich vom ungedüngten an Wuchs und Ueppigkeit weder im Herbst, noch im folgenden Frühjahr.

11. Zusammenfassung.

Die Reaktion auf jodierte Salze nach *Eggenberger* wird modifiziert und empfindlicher gestaltet.

Zur Bestimmung des Jodes in künstlich jodierten Salzen wird die Titration nach *Winkler* benutzt. Es werden Versuche über die Abnahme des Jodgehaltes beim Lagern von Salzen verschiedener Provenienz ausgeführt. Reinere Salze verlieren im allgemeinen weniger Jod als rohere. Austrocknung begünstigt den Verlust, Feuchthaltung wirkt ihm entgegen. Alkalische Zusätze üben eine konservierende Wirkung aus; es gelang aber einstweilen noch nicht, den Jodverlust ganz zu vermeiden.

Es werden genaue Anleitungen gegeben zur Bestimmung kleinster Jodmengen in Wässern, Salzen, pflanzlichen und tierischen Materialien auf kolorimetrischem und titrimetrischem Wege, wie auch zur Trennung des anorganisch und organisch gebundenen Jodes.

Einige neue Laboratoriumsapparate werden beschrieben, ein Chlor-entwicklungsapparat, ein Zentrifugermikrokolorimeter, ein Zentrifugierscheidetrichter.

Untersuchungen unserer schweizerischen Salze zeigen, dass sowohl das Salz der Vereinigten schweizerischen Rheinsalinen, als auch ganz besonders dasjenige von Bex Jod enthält. Letzteres übertrifft im Jodgehalt eine Reihe von untersuchten südfranzösischen Salzen, worunter auch Meersalze. Die Sole von Schweizerhalle zeigt einen wechselnden Jodgehalt. Als ausserordentlich jodreich erwiesen sich Salze, die als Nebenprodukte der Salpeterraffinierung in Bordeau gewonnen und dort konsumiert werden.

Bromsalze enthalten wechselnde, zum Teil ziemlich beträchtliche Jodmengen.

Der Jodgehalt des Berner Trinkwassers ist starken Schwankungen unterworfen. Der Jodgehalt der Trinkwässer scheint im allgemeinen im Winter höher zu sein als im Sommer. Der Gehalt der Flusswässer schwankt ebenfalls sehr und hängt von der Regenmenge und dem Jodgehalt der Niederschläge ab. Unterhalb Bern ist die Aare deutlich jodreicher als oberhalb.

Es wird Jod in der Luft nachgewiesen. Beim Stehenlassen von Regenwasser verflüchtigt sich sein Jod ganz oder teilweise. Dieser Verlust wird darauf zurückgeführt, dass Kohlensäure aus Nitriten salpetrige Säure frei macht, welche dann aus Jodiden Jod abspaltet. Auch aus der Erde entweicht Jod in elementarer Form und zwar mehr aus gedüngtem als aus ungedüngtem Boden. Das aufsteigende Jod findet sich in den alleruntersten Luftsichten angereichert vor. Die Blätter assimilieren Jod direkt aus der Luft.

Die Verteilung des Joddampfes in der Luft, wie sie sich bei ruhiger Atmosphäre einstellen müsste, wird berechnet. Jodbestimmungen in Nie-

derschlägen zeigen ein anderes Verhältnis. Die höhern Luftsichten enthalten infolge der Windwirkung mehr Jod als die Rechnung ergeben würde.

An Orten, wo viel Steinkohlen verbrannt werden, enthält die Luft und enthalten die Niederschläge bedeutend mehr Jod als an Orten mit reiner Atmosphäre. Das Innere der Stadt, die Nähe der Bahn macht sich deutlich geltend. Besonders jodreich war ein Reif von der Brücke eines Eisenbahnüberganges.

In den Quellwässern, Flusswässern und Niederschlägen findet sich in der Regel anorganisch und organisch gebundenes Jod zugleich vor.

Bei der Verbrennung von Steinkohlen geht der grösste Teil des Jodes in die Luft; bei der Holzverbrennung findet sich der Hauptanteil in der Asche; aber auch hier verflüchtigt sich ziemlich viel Jod. Im Tabakrauch liess sich kein Jod nachweisen. Im Steinkohlenruss wurde nur organisch gebundenes Jod gefunden.

Vergleichende Untersuchungen über den Jodgehalt von Nahrungsmitteln im nahezu kropffreien La Chaux-de-Fonds und im kropfverseuchten Signau ergaben für La Chaux-de-Fonds bedeutend höhere Jodgehalte. Das Trinkwasser von La Chaux-de-Fonds ist mehr als 20 mal jodreicher als dasjenige von Signau.

Es wurden weitere Lebensmittel und einige andere pflanzliche und tierische Produkte untersucht. Weit voran im Jodgehalt stehen Badeschwamm und Meerestang. Unter den Lebensmitteln fand man im Lebertran am meisten Jod. Ihm folgt die Brunnenkresse. Von den pflanzlichen Nahrungsmitteln sind im allgemeinen die Blattgemüse am jodreichsten, von den tierischen die Eier.

Die Verteilung des Jodes in den verschiedenen Organen von Pflanzen und Tieren (Fischen) wurde an einigen Beispielen untersucht. Das Jod findet sich in den verschiedenen Organen in wechselnden Mengen. Nicht nur in den Tieren, sondern auch in den Pflanzen herrscht das organisch gebundene Jod bei weitem vor.

Joddüngungsversuche mit Gras ergaben keine sehr grosse Jodaufnahme durch die Pflanze; die Wirkung ist aber lange anhaltend.

Durch die vorliegenden Untersuchungen werden die Arbeiten *Chatins* über diesen Gegenstand weitgehend bestätigt und zwar hauptsächlich in folgenden Punkten:

Jod lässt sich ziemlich in allen Naturprodukten nachweisen und bestimmen. Süßwasserpflanzen sind bedeutend jodreicher als Landpflanzen. Jod entweicht aus dem Boden und den Gewässern. Luft und Niederschläge sind in der Höhe jodärmer als in der Tiefe.

Als unrichtig angesehen wird *Chatins* Annahme, dass der Jodgehalt der Luft für die Verhütung des Kropfes von Bedeutung sei, da die Luft

ausserordentlich wenig anorganisches Jod enthält im Vergleich zum Jodgehalt der menschlichen Nahrung.

Die Schlussfolgerung Chatins, Kropf und Kretinismus würden durch Jodmangel der Nahrung bewirkt, bezw. durch genügende Jodzufuhr verhütet, werden durch die vergleichenden Untersuchungen von Nahrungsmitteln von La Chaux-de-Fonds und Signau gestützt.

Berichtigung.

Zum Nachweis von Obstwein in Traubenwein.

Der Unterzeichnete erklärt hiemit, dass in seinem Laboratorium bei der Nachprüfung sowohl des ursprünglichen Schaffer-Schuppli'schen Verfahrens, als auch der nachträglich von Schaffer modifizierten Methode des Nachweises von Obstwein in Traubenwein peinlich genau nach der Vorschrift gearbeitet wurde, wie sie von Schaffer und Schuppli in diesen Mitteilungen 1919, Seite 205 bezw. von Schaffer 1920, Seite 12, niedergelegt ist. Bei Ausführung des Verfahrens gelangte selbstverständlich die vorgeschriebene $\frac{1}{5}$ -Silbernitratlösung und *nicht alkoholische* Silbernitratlösung zur Verwendung, wie von Schaffer aus einem Schreibfehler der Zusammenfassung unserer Kontrollergebnisse im Landw. Jahrgang 1922, Seite 898, Zeile 12 von unten, wo irrtümlicherweise statt alkalisch, alkoholisch steht, herzuleiten versucht wird.

Mit dieser unserer Erklärung betrachten wir den Schreibfehler in unserer Mitteilung im Landw. Jahrbuch der Schweiz 1922 als berechtigt. Auf Seite 898, Zeile 12 von unten soll es *alkalische* Silbernitratlösung statt *alkoholische* Silbernitratlösung heissen.

A. Widmer, Vorstand der Chemischen Abteilung
der Schweiz. Versuchsanstalt für Obst-, Wein- und Gartenbau
in Wädenswil.

